

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363209

(P2002-363209A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/004	5 1 4	G 0 3 F 7/004	2 H 0 9 6
7/031		7/031	4 J 0 1 1
7/26	5 1 1	7/26	5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2001-172465(P2001-172465)

(22) 出願日 平成13年6月7日 (2001. 6. 7)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 杉山 武勝

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 永田 幸三

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物及びそれを用いた記録材料

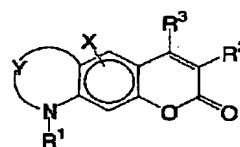
(57) 【要約】

【課題】 可視～赤外光に対して高感度の光重合性組成物、該光重合性組成物を含み、高感度、鮮明度高コントラストな画像を形成しうる記録材料を提供する。

【解決手段】 重合可能な化合物と、下記一般式 (1) で表される化合物の少なくとも1種とを含有する光重合性組成物〔R¹：水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基；R²、R³：水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基；X：水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アルキルアミノ基、又はハロゲン原子、Y：5～6員の含窒素複素環を形成する原子団〕である。

【化1】

一般式 (1)

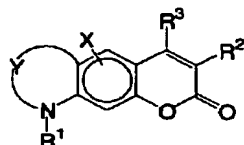


【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合可能な化合物と、下記一般式 (1) で表される化合物の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする光重合性組成物。

【化 1】

一般式 (1)



〔一般式 (1) 中、R¹は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアラルキル基を表し、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アルキニルチオ基、アラルキルチオ基、又はアリールチオ基を表し、R²とR³とが連結して環を形成してもよい。Xは、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表す。Yは、5～6員の含窒素複素環を形成する原子団を表す。〕

【請求項 2】 重合可能な化合物、一般式 (1) で表される化合物、及び一般式 (1) で表される化合物と相互作用してラジカル又はカチオンを発生し得る化合物を含有する請求項 1 に記載の光重合性組成物。

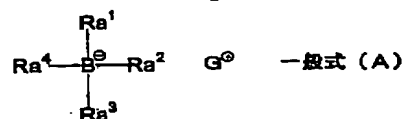
【請求項 3】 ラジカル又はカチオンを発生し得る化合物が、有機ホウ素化合物、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、鉄アレン錯体、S-トリアジン誘導体、有機過酸化物、チタノセン、トリアリールイミダゾール二量体及びアジニウム塩より選択される少なくとも一種である請求項 2 に記載の光重合性組成物。

【請求項 4】 ラジカル又はカチオンを発生し得る化合物が、トリアリールイミダゾール二量体及び有機ホウ素化合物である請求項 2 に記載の光重合性組成物。

【請求項 5】 重合可能な化合物がエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物であり、ラジカル又はカチオンを発生し得る化合物が、トリアリールイミダゾール二量体及び／又は有機ホウ素化合物である請求項 2 に記載の光重合性組成物。

【請求項 6】 有機ホウ素化合物が、下記一般式 (A) で表される化合物である請求項 3 から 5 のいずれか 1 項に記載の光重合性組成物。

【化 2】



〔一般式 (A) 中、Ra¹、Ra²、Ra³、及びRa⁴は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環基、又はSi (Ra⁵) (Ra⁶) - Ra⁷を表し、Ra⁵、Ra⁶、及びRa⁷は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基を表す。G⁺は、陽イオンを形成し得る基を表す。〕

【請求項 7】 支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色させる部位を有する発色成分Bと、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の光重合性組成物と、を少なくとも含有することを特徴とする記録材料。

【請求項 8】 重合可能な化合物の少なくとも一つが発色成分Bである請求項 7 に記載の記録材料。

【請求項 9】 重合可能な化合物が、同一分子内に前記発色成分AとBとの反応を抑制する部位を有する発色抑制化合物である請求項 7 に記載の記録材料。

【請求項 10】 発色成分Aが、マイクロカプセルに内包されている請求項 7 から 9 のいずれか 1 項に記載の記録材料。

【請求項 11】 中心波長λ₁の光に感光する第1の記録層、中心波長λ₂の光に感光し第1の記録層と異なる色に発色する第2の記録層、・・・、中心波長λ_iの光に感光し第1、第2、・・・、及び第i-1の記録層と異なる色に発色する第iの記録層の順に積層された多層構造を有する請求項 7 から 10 のいずれか 1 項に記載の記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インキ、ホログラム、ブルーフ、封止剤、接着剤、平板印刷、樹脂凸版、フォトレジスト等をはじめとする広い分野で好適に使用可能な光重合性組成物及び記録材料に関し、詳しくは、紫外光のみならず可視光～赤外光に対して高感度に感応しうる新規な光重合性組成物、及び現像液等の使用が不要、かつ廃棄物の発生のない完全ドライの処理系で白黒乃至カラーの画像を形成しうる記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】光重合性組成物は、基本的に光重合開始剤と分子中にエチレン性不飽和結合を2個以上含有する付加重合可能な化合物（以下、「多官能性モノマー」と称する。）を含み、光を照射すると硬化し、粘着性が変化したり、溶媒に不溶化する。これらの性質を利用して、写真、印刷、金属表面加工、インキ等に広く利用されている。光重合性組成物の機能や応用例は多くの成書に記載されている。例えば、J. Kosar 著「Light Sensitive Systems」(J. W

iley & Sons, New York, 1965年, 158~193頁)や、K. I. Jacobson, R. E. Jacobson著「Imaging Systems」(J. Wiley & Sons, New York, 1976年, 181~222頁)等に詳しい。

【0003】また、近年、光重合性組成物を利用した画像形成法として、光重合性組成物をマイクロカプセルに内包した感光性マイクロカプセル利用の画像形成システムが提案されている。例えば、特開昭57-124343号、特開昭57-179836号、特開昭57-197538号の各公報には、ビニル化合物及び光重合開始剤よりなる光重合性組成物と色素を含むマイクロカプセルを塗設した発色シートを露光後受像シートと重ねて全体に圧力を加えることによる色素画像の形成方法が開示されている。

【0004】さらに、特開平3-87827号公報及び特開平4-211252号公報には、2成分を含有する感光感熱発色記録材料が記載され、2成分のうち一方をマイクロカプセルに内包し、他方を光硬化性組成物の硬化性化合物とするか、あるいは他方を光硬化性組成物とともにマイクロカプセル外に含有させる記録材料が開示されている。また、後者の記録材料では、電子供与性の無色染料を内包するマイクロカプセルと、該マイクロカプセルの外に電子受容性化合物、重合性ビニルモノマー及び光重合開始剤を含有する光硬化性組成物とを含有する層を設けた感光感熱記録材料が例示されている。

【0005】上記のように、光重合性組成物を利用した記録材料は、現像液等を用いることなく完全ドライ方式で画像記録が可能であり、廃棄物の発生がない点で、環境上、非常に好ましいものである。ところで、感光性記録材料を画像記録する場合に、UV光、短波可視光のみならず、安価な赤外レーザーや緑色～赤色光を利用できれば有利である。しかしながら、光重合性組成物を利用した記録材料では、紫外光には感光するが、可視光～赤外光には感光しない、あるいは感光してもその感度が十分でないものが多く、その結果、形成画像が不鮮明となったり、画像部と非画像部のコントラストが低くなる場合があり、更なる高感度化が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、紫外光のみならず可視光～赤外光に対して高感度に感応する光重合性組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、現像液等の使用が不要、かつ廃棄物の発生のない完全ドライの処理系において、紫外光のみならず可視光～赤外光を用いた高感度な画像記録が可能で、鮮明で高コントラストな白黒乃至カラーの画像を形成する記録材料を提供することを目的とする。

【0007】

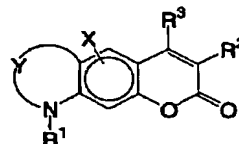
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1> 重合可能な化合物と、下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種とを含有することを特徴とする光重合性組成物である。

【0008】

【化3】

一般式(1)



【0009】〔一般式(1)中、R¹は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアラルキル基を表し、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アルキニルチオ基、アラルキルチオ基、又はアリールチオ基を表し、R²とR³とが連結して環を形成してもよい。Xは、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表す。Yは、5～6員の含窒素複素環を形成する原子団を表す。〕

【0010】<2> 重合可能な化合物、一般式(1)で表される化合物、及び一般式(1)で表される化合物と相互作用してラジカル又はカチオンを発生し得る化合物を含有する前記<1>に記載の光重合性組成物である。前記ラジカル又はカチオンを発生し得る化合物は、ラジカル及びカチオンの少なくとも一方を発生し得る化合物である。

【0011】<3> ラジカル又はカチオンを発生し得る化合物が、有機ホウ素化合物、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、鉄アレン錯体、S-トリアジン誘導体、有機過酸化物、チタノセン、トリアリールイミダゾール二量体及びアジニウム塩より選択される少なくとも一種である前記<2>に記載の光重合性組成物である。

【0012】<4> ラジカル又はカチオンを発生し得る化合物が、トリアリールイミダゾール二量体及び有機ホウ素化合物である前記<2>に記載の光重合性組成物である。

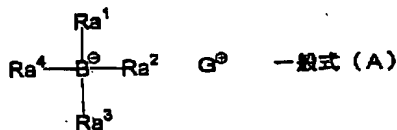
【0013】<5> 重合可能な化合物がエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物であり、ラジカル又はカチオンを発生し得る化合物が、トリアリールイミダゾール二量体及び／又は有機ホウ素化合物である前記<

2>に記載の光重合性組成物である。

【0014】<6> 有機ホウ素化合物が、下記一般式(A)で表される化合物である前記<3>から<5>のいずれかに記載の光重合性組成物である。

【0015】

【化4】



【0016】〔一般式(A)中、 Ra^1 、 Ra^2 、 Ra^3 、及び Ra^4 は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環基、又は $\text{Si}(\text{Ra}^5)(\text{Ra}^6)-\text{Ra}^7$ を表し、 Ra^5 、 Ra^6 、及び Ra^7 は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基を表す。 G^+ は、陽イオンを形成し得る基を表す。〕

【0017】<7> 支持体上に記録層を有してなり、該記録層が、発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色させる部位を有する発色成分Bと、前記<1>～<6>のいずれかに記載の光重合性組成物と、を少なくとも含有することを特徴とする記録材料である。

【0018】<8> 重合可能な化合物の少なくとも一つが発色成分Bである前記<7>に記載の記録材料である。

<9> 重合可能な化合物が、同一分子内に前記発色成分AとBとの反応を抑制する部位を有する発色抑制化合物である前記<7>に記載の記録材料である。

<10> 発色成分Aが、マイクロカプセルに内包されている前記<7>～<9>のいずれかに記載の記録材料である。

【0019】<11> 中心波長 λ_1 の光に感光する第1の記録層、中心波長 λ_2 の光に感光し第1の記録層と異なる色に発色する第2の記録層、・・・、中心波長 λ_i の光に感光し第1、第2、・・・、及び第 $i-1$ の記録層と異なる色に発色する第 i の記録層の順に積層された多層構造を有する前記<7>～<10>のいずれかに記載の記録材料である。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の光重合性組成物においては、重合可能な化合物と、分光増感色素として、以下に示す一般式(1)で表される化合物とを含有することを特徴とする。また、本発明の記録材料においては、支持体上の記録層が発色成分等と共に前記本発明の光重合性組成物を含有することを特徴とする。以下、本発明の光重合性組成物、及び記録材料について詳細に説明する。

【0021】<光重合性組成物>本発明の光重合性組成物は、重合可能な化合物と下記一般式(1)で表される化合物を少なくとも含有してなり、必要に応じて、他の成分を含有してなる。

【0022】(重合可能な化合物) 前記重合可能な化合

物としては、特に制限はなく、構造中に重合可能な部位を有する低分子量(モノマー性)～高分子量(オリゴマー性)のいずれであってもよく、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、例えば、分子中に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、エポキシ化合物、環状エーテル化合物、オキセタン化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、スピロオルソカーボネート化合物等が挙げられる。

10 【0023】中でも、分子中に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する化合物が好ましく、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類等のアクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類等のメタクリル酸及びその塩、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリールエーテル類、アリルエステル類、マレイミド類等が挙げられる。

20 【0024】二重結合を有するモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メチルメタクリレート又はエチルメタクリレート等のアルキル若しくはヒドロキシルアルキルアクリレート又はメタクリレートなどが挙げられる。また、シリコンアクリレートも有利である。そのほか、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-置換された(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニルのようなビニルエステル、イソブチルビニルエーテルのようなビニルエーテル、スチレン、アルキル-及びハロスチレン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル又は塩化ビニリデンなどが挙げられる。

30 【0025】二個、又はそれ以上の二重結合を含むモノマーとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール又はビスフェノールAなどのジアクリレート、及び4,4'-ビス(2-アクリロイルオキシエトキシ)ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート又はテトラアクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルスクシネート、ジアリルフタレート、トリアリルホスフェート、トリアリルイソシアヌレート又はトリス(2-アクリロイルエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

40 【0026】比較的高分子量(オリゴマー性)の多不飽和化合物の例としては、(メタ)アクリル基を有するエポキシ樹脂、(メタ)アクリル基を有するポリエステル、ビニルエーテル又はエポキシ基を含むポリエステル、ポリウレタン及びポリエーテルが挙げられる。更に、不飽和オリゴマーの例として、不飽和ポリエステル

樹脂であって、通常マレイン酸、フタル酸及び1種又はそれ以上のジオールから製造され、約500～3000の分子量を有するものが挙げられる。加えて、ビニルエーテルモノマー及びオリゴマー、及びポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル及びエポキシ主鎖を有するマレート終末されたオリゴマーを用いることも可能である。特に適したものは、ビニルエーテル基を有するオリゴマーとWO90/01512に記載のポリマーの組合わせである。また、ビニルエーテル及びマレイン酸官能化されたモノマーのコポリマーもまた適している。この種の不飽和オリゴマーはプレポリマーとして属することもできる。

【0027】特に適したものの例としては、エチレン性不飽和カルボン酸及びポリオール又はポリエポキシドのエステル、及び主鎖又は側鎖においてエチレン性不飽和基を有するポリマー、例えば不飽和ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン及びそれらのコポリマー、アルキド樹脂、ポリブタジエン及びブタジエンコポリマー、ポリイソブレン及びイソブレンコポリマー、側鎖において(メタ)アクリル基を含むポリマー及びコポリマー、並びに、1種又はそれ以上のそのようなポリマーの混合物である。

【0028】前記エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、及びリノール酸若しくはオレイン酸のような不飽和脂肪酸等が挙げられる。中でも、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

【0029】前記ポリオールとしては、芳香族及び、特に脂肪族及び環式脂肪族ポリオールが好適である。そのほか、好適なポリオールとして、ポリマー鎖又は側鎖においてヒドロキシル基を含むポリマー及びコポリマー(例えば、ポリビニルアルコール及びそれらのコポリマー又はポリヒドロキシアルキルメタアクリレート又はそれらのコポリマー)、ヒドロキシル末端基を有するオリゴエステル等が挙げられる。前記ポリエポキシドとしては、例えば、上記ポリオール、特に芳香族ポリオール、及びエピクロロヒドリンをベースとするものが挙げられる。

【0030】前記芳香族ポリオールとしては、例えば、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ノボラック及びレゾルシンが挙げられる。

【0031】前記脂肪族及び環式脂肪族ポリオールの例としては、好ましくは2～12個の炭素原子を有するアルキレンジオール(例えば、エチレングリコール、1,2-又は1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-又は1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等)が挙げられ、より好ましくは200～1500の分

子量を有する、ポリエチレングリコール、1,3-シクロペンタンジオール、1,2-、1,3-又は1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、グリセロール、トリス(β-ヒドロキシエチル)アミン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。

【0032】ポリオールは、1種のカルボン酸で又は異なる不飽和カルボン酸で部分的に又は完全にエステル化されることができ、そして部分エステルにおいて遊離ヒドロキシル基は変性されることができ、例えば他のカルボン酸でエーテル化又はエステル化され得る。

【0033】エステルとしては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタクリレート、

【0034】トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ジペンタエリスリトールトリスイタコネート、ジペンタエリスリトールペンタイタコネート、ジペンタエリスリトールヘキサイタコネート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトール変性トリアクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びメタクリレート、グリセロールジアクリレート及びトリアクリレート、1,4-シクロヘキサンジアクリレート、200～1500の分子量を有するポリエチレングリコールのビスアクリレート及びビスメタクリレート、又はそれらの混合物。

【0035】また、前記重合可能な化合物として適したものは、同一の又は異なる不飽和カルボン酸と、好ましくは2～6個、特に2～4個のアミノ基を有する芳香

族、環式脂肪族及び脂肪族ポリアミンとのアミドである。そのようなポリアミンの例としては、エチレンジアミン、1, 2-又は1, 3-プロピレンジアミン、1, 2-, 1, 3-又は1, 4-ブチレンジアミン、1, 5-ペンチレンジアミン、1, 6-ヘキシレンジアミン、オクチレンジアミン、ドデシレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロレンジアミン、フェニレンジアミン、ビスフェニレンジアミン、ジ-β-アミノエチルエーテル、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジ(β-アミノエトキシ)-又はジ(β-アミノプロポキシ)エタンである。その他、好ましくは側鎖においてさらなるアミノ基を有するポリマー及びコポリマー、及びアミノ末端基を有するオリゴアミドが好適である。そのような不飽和アミドの例はメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド、ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン、β-メタクリルアミドエチルメタクリレート及びN-[(β-ヒドロキシエトキシ)エチル]アクリルアミドなどである。

【0036】適した不飽和ポリエステル及びポリアミドは、例えば、マレイン酸から及びジオール又はジアミンから誘導される。マレイン酸のいくつかは他のジカルボン酸に置き換えることができる。それらはエチレン性不飽和モノマー、例えばスチレンと一緒に使用されることができる。ポリエステル及びポリアミドは、ジカルボン酸から、エチレン性不飽和ジオール又はジアミンから、特に相対的に長鎖、例えば、6~20個の炭素原子を有するものから誘導され得る。ポリウレタンの例としては、飽和又は不飽和ジイソシアネート及び不飽和、又はそれぞれ飽和のジオールから構成されるものが挙げられる。

【0037】ポリブタジエン及びポリイソブレン及びそれらのコポリマーは既知である。適したモノマーの例は、オレフィン、例えばエチレン、プロペン、ブテン及びヘキセン、(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレン又は塩化ビニルである。側鎖において(メタ)アクリレート基を有するポリマーも同様に既知である。例えば、ノボラックをベースとするエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物として得ることができる、又はビニルアルコール若しくは(メタ)アクリル酸とエステル化されたそのヒドロキシアルキル誘導體とのホモ-若しくはコポリマーであることができ、又はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートでエステル化された(メタ)アクリレートのホモ-若しくはコポリマーであり得る。

【0038】前記重合可能な化合物は、光重合性組成物の用途に応じて、その構造中に他の機能を発現する部位を有する化合物であってもよく、例えば光重合性組成物を記録材料に利用する場合は、画像部を構成している発

色成分の発色反応を促進する部位や、発色を抑制する部位を有していてもよい。これらについては後述する。

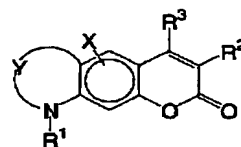
【0039】前記エチレン性不飽和結合を有する化合物の含有量としては、光重合性組成物の全質量中、通常、10~99質量%であり、30~95質量%が好ましい。

【0040】(一般式(1)で表される化合物)本発明の光重合性組成物は、分光増感色素として下記一般式(1)で表される化合物を含有してなる。該色素は、ラジカル又はカチオンを発生し得る化合物(ラジカル又はカチオン発生剤)を分光増感する機能を有する。従って、該色素の吸収に対応した可視~赤外光を照射すると、この領域に吸収を有しないラジカル又はカチオン発生剤を含有する場合であっても、該発生剤からのラジカルやカチオンの発生を促進することができる。

【0041】

【化5】

一般式(1)



【0042】前記一般式(1)中、R¹は、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基を表す。アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、炭素数としては1~30が好ましく、1~12がより好ましい。このようなアルキル基の例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

【0043】前記アルキル基が置換基を有する場合、該置換基としては、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、ヒドロキシ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等)、炭素数30以下のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、メチルチオエチルチオエチル基等)、炭素数30以下のアリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等)、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオ

キシカルボニルオキシ基、

【0044】炭素数30以下のアシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等）、炭素数30以下のアシル基（例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等）、炭素数30以下のアリール基（例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、 α -ナフチル基等）、置換アミノ基（例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基等）、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンとしては、後述のG⁺等が挙げられる。

【0045】R¹が表すアルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。また、該アルケニル基は、置換基を有する置換アルケニル基、無置換のアルケニル基のいずれであってもよく、置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルケニル基の場合と同様である。前記置換アルケニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0046】R¹が表すアルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。また、該アルキニル基は、置換基を有する置換アルキニル基、無置換のアルキニル基のいずれであってもよく、置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルキニル基の場合と同様である。置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0047】R¹が表すアラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、炭素数としては7~30が好ましく、7~20がより好ましい。具体例としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。また、該アラルキル基は、置換基を有する置換アラルキル基、無置換のアラルキル基のいずれであってもよい。

【0048】前記一般式(1)中、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ

基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基を表し、R²とR³とが連結して環を形成してもよい。

【0049】R²及びR³が表すアルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、炭素数としては1~30が好ましく、1~20がより好ましい。このようなアルキル基の例として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

【0050】R²及びR³が表すアラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、炭素数としては7~30が好ましく、7~20がより好ましい。

【0051】R²及びR³が表すアリール基としては、炭素数6~30が好ましく、6~20がより好ましい。このようなアリール基の例として、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等が挙げられる。

【0052】R²及びR³が表すアルキルオキシ基としては、炭素数1~30が好ましく、1~20がより好ましい。このようなアルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、フェノキシエトキシ基等が挙げられる。

【0053】R²及びR³が表すアラルキルオキシ基としては、炭素数7~12が好ましく、7~10がより好ましい。このようなアラルキルオキシ基としては、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等が挙げられる。

【0054】R²及びR³が表すアリールオキシ基としては、炭素数6~30が好ましく、6~20がより好ましい。このようなアリールオキシ基の例として、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、 α -ナフチルオキシ基等が挙げられる。

【0055】R²及びR³が表すアルキルチオ基としては、炭素数1~30が好ましく、1~20がより好ましい。このようなアルキルチオ基の例として、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ブチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基等が挙げられる。

【0056】R²及びR³が表すアラルキルチオ基としては、炭素数7~30が好ましく、7~20がより好ましい。このようなアラルキルチオ基の例として、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等が挙げられる。

【0057】R²及びR³が表すアリールチオ基としては、炭素数6~30が好ましく、6~20がより好ましい。このようなアリールチオ基の例として、フェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基、 α -ナフチルチオ基等が挙げられる。

【0058】前記一般式(1)中、Xは、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アルキルアミノ基、ハロゲン原子を表す。

【0059】Xが表すアルキル基としては、前記R¹が

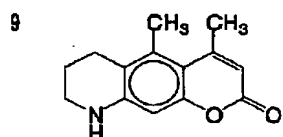
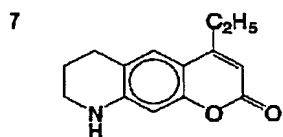
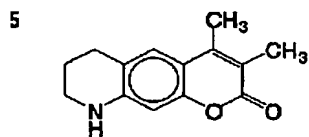
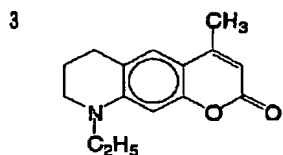
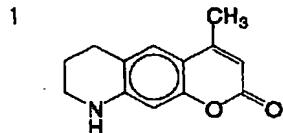
13

表すアルキル基と同様である。

【0060】Xが表すアルキルオキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基としては、前記R²、R³が表すそれぞれの基と同様である。

【0061】Xが表すアルキルアミノ基としては、炭素数1～30が好ましい。このようなアルキルオキシ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジデシルアミノ基等が挙げられる。

* 10



【0065】

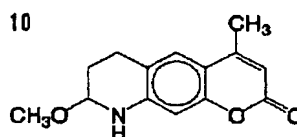
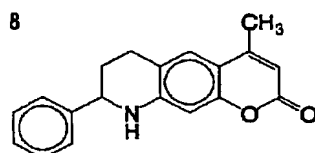
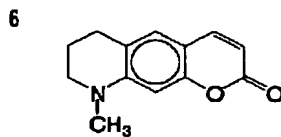
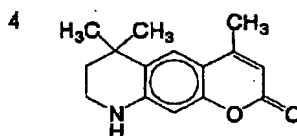
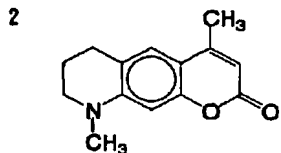
14

*【0062】前記一般式(1)中、Yは、5～6員の含窒素複素環を形成する原子団を表す。含窒素複素環としては、ピペリジン環、ピロリジン環、ピペラジン環、モルホリン環等が挙げられる。

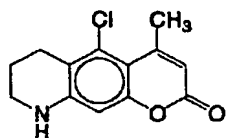
【0063】以下に、前記一般式(1)で表される化合物の具体例(例示化合物No. 1～56)を示すが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

【0064】

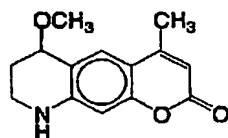
【化6】



【化7】

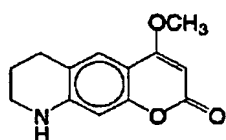
15
11

12

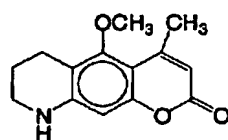


16

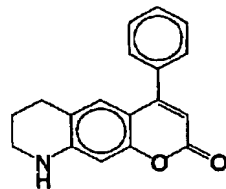
13



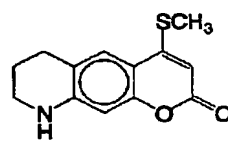
14



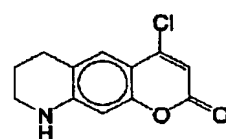
15



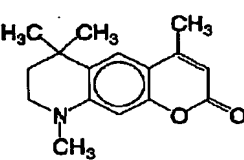
16



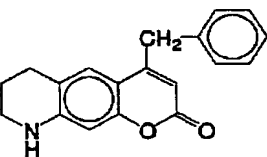
17



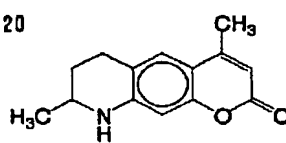
18



19

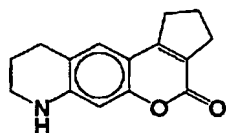


20

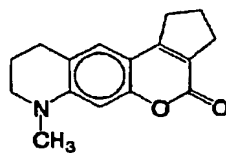


【0066】

【化8】

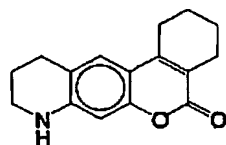
17
21

22

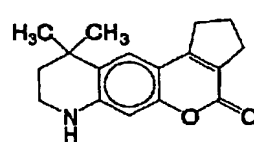


18

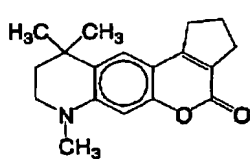
23



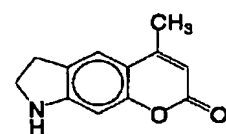
24



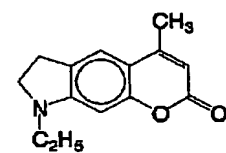
25



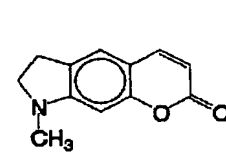
26



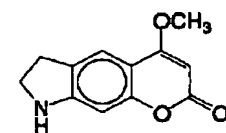
27



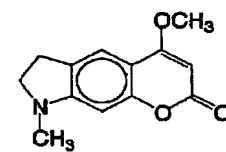
28



29

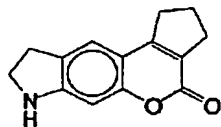


30



【0067】

【化9】

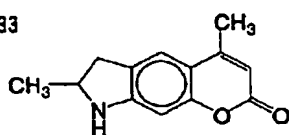
19
31

32

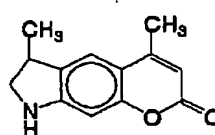


20

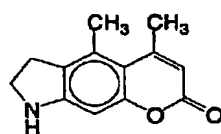
33



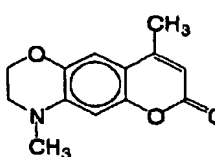
34



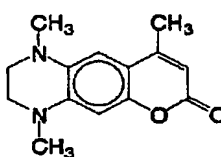
35



36



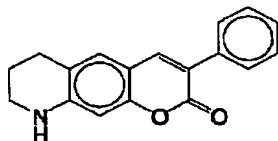
37



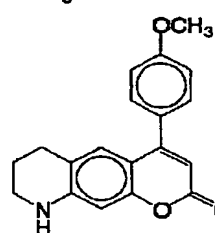
38



39

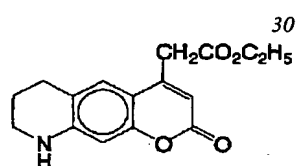


40



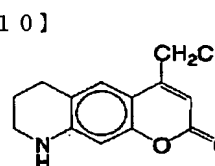
【0068】

41

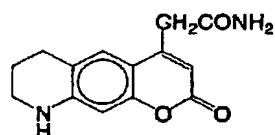


【化10】

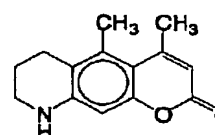
42



43

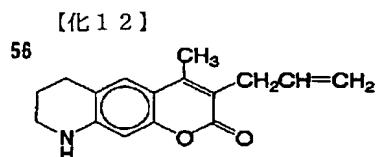
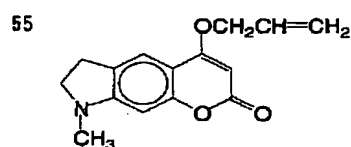
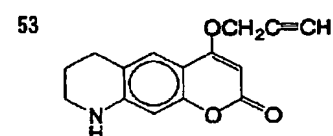
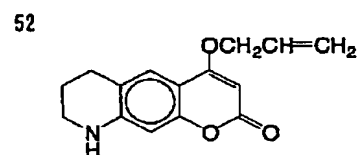
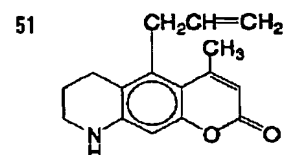
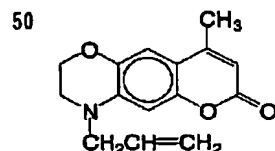
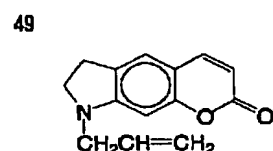
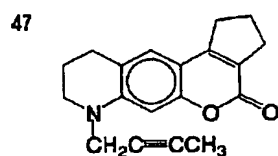
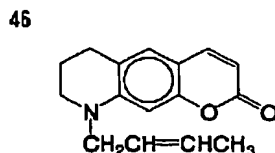
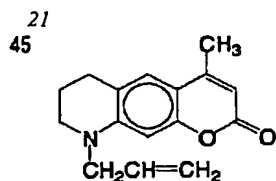


44



【0069】

【化11】



【0070】

【0071】光重合性組成物における、前記一般式(1)で表される化合物の含有量としては、後述するラジカル発生剤1質量部に対して、0.001~0.5質量部が好ましく、0.01~0.3質量部がより好ましい。前記含有量を0.001~0.5質量部とすることにより、光重合感を向上させることができる。前記一般式(1)で表される化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0072】本発明の効果を損なわない範囲であれば、感光波長を調整する目的で、前記一般式(1)で表される化合物以外の他の分光増感色素を含有していてもよい。前記他の分光増感色素としては、例えば、メチン色素、ポリメチン色素、トリアリールメチン色素、インドリン色素、アジン色素、キサンテン色素、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素、アゾメチン色

素、アゾ色素、オキソノール色素、メロシアニン色素、オキサジン色素、アクリジン色素、クマリン色素等の公知の色素が挙げられる。

【0073】以上のように、前記一般式(1)で表される化合物を含有することにより、光重合性組成物の光重合感を向上させることができ、紫外光のみならず可視光~赤外光に対する高感度化を図ることができる。従って、後述するように、現像液等を用いない完全ドライの処理系の記録材料に用いた場合でも、鮮明で高コントラストな画像を形成することができる。

【0074】(ラジカル又はカチオンを発生し得る化合物)本発明の光重合性組成物においては、前記一般式(1)で表される化合物(分光増感色素)と相互作用してラジカルを発生し得る化合物(以下、「ラジカル発生剤」ということがある。)及び一般式(1)で表される

化合物と相互作用してカチオンを発生し得る化合物（以下、「カチオン発生剤」ということがある。）より選択される少なくとも一種を含有する（以下、両者を合わせて「ラジカル又はカチオン発生剤」ということがある。）ラジカル又はカチオン発生剤は、ラジカル及びカチオンの少なくとも一方を発生し、両方を発生するものも含まれる。該ラジカル又はカチオン発生剤は、その近傍に存在する分光増感色素（一般式（1）で表される化合物等）が光を吸収した場合に該発生剤と相互作用し、高効率にラジカル又はカチオンを発生して近傍の重合可能な化合物の重合反応を開始させる機能を有する。したがって、前記発生剤を分光増感色素と共存させることにより、その分光吸収波長領域の照射光に敏感に感応し高感度化が図れ、かつ可視光～赤外光領域にある任意の光源を用いてラジカル又はカチオンの発生を制御することができる。

【0075】上記のうち、重合感度の点で、ラジカル発生剤が好ましい。該ラジカル発生剤は、前記光重合性組成物に含有される重合可能な化合物の重合を開始し得るラジカル発生剤の中から、1種又は2種以上を選択して使用することができる。例えば、以下の化合物が含まれる。

【0076】ベンゾフェノン、カンファーキノン、4, 4-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジリアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-メチルアントラキノン、キサントン、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、フルオレノン、アクリドン、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシド等のビスアシルホスフィンオキシド類、Lucirin TPO等のアシルホスフィンオキシド類、 α -ヒドロキシ又は α -アミノアセトフェノン類、 α -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類、ジアルコキシアセトフェノン類等の芳香族ケトン類；

【0077】ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾイン及びベンゾインエーテル類；2-（*o*-クロロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（*o*-クロロフェニル）-4, 5-ジ（*m*-メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2-（*o*-フルオロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（*o*-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（*p*-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 6-トリアリールイミダゾール二量体、その他米国特許第3784557号、同42

52887号、同4311783号、同4459349号、同4410621号、同4622286号等に記載の化合物；

【0078】四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン等のポリハロゲン化合物；特開昭59-133428号、特公昭57-1819号、特公昭57-6096号、米国特許第3615455号に記載の化合物；

【0079】2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-メトキシ-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン、2-（*P*-メトキシシチリル）-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-S-トリアジン等の特開昭58-29803号記載のトリハロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体；

【0080】メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルジパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ターシャリーブチルパーオキシベンゾエート、*a*, *a'*-ビス（ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ジクミルパーオキシド、3, 3', 4, 4'-テトラ（ターシャリーブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等の特開昭59-189340号記載の有機過酸化物；

【0081】米国特許第4743530号に記載のアジニウム塩；有機ホウ素化合物；フェニルグリオキシサル酸メチルエステル等のフェニルグリオキシサル酸エステル類；ビス（ η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル）-ビス（2, 6-ジフルオロ-3-（1*H*-ピロール-1-イル）-フェニル）チタニウム等のチタノセン類； η^5 -シクロペンタジエニル- η^6 -クメンル-アイアン（1+）-ヘキサフルオロホスフェイト（1-）等の鉄アレン錯体；ジフェニルヨードニウム塩等のジアリールヨードニウム塩類などのヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウム塩等のトリアリールスルホニウム塩類などのスルホニウム塩、等が挙げられる。

【0082】上記ラジカル発生剤のより詳細な化合物例、及びその他別の種類のラジカル発生剤の例としては、特開平10-45816号公報の段落【0067】～【0132】に記載のものを挙げるることができる。また、上記ラジカル発生剤のうち、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、鉄アレン錯体等は、ラジカルを発生すると同時にカチオンも発生する化合物であることが知られている。

【0083】また、前記ラジカル発生剤としては、二種以上の化合物の組合わせからなる材料を使用することもできる。例えば、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール

ル二量体とメルカプトベンズオキサゾール等との組合せ、米国特許第 3427161 号明細書に記載の 4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとベンゾインメチルエーテルとの組合せ、米国特許第 4239850 号明細書に記載のベンゾイル-N-メチルナフトチアゾリンと 2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(4'-メトキシフェニル)-トリアゾールとの組合せ、特開昭 57-23602 号公報に記載のジアルキルアミノ安息香酸エステルとジメチルチオキサントンとの組合せ、特開昭 59-78339 号公報に記載の 4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとポリハロゲン化メチル化合物との三種組合せ、等が挙げられる。

【0084】二種以上を組合せてなるラジカル発生剤の場合、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンとベンゾフェノンとの組合せ、2, 4-ジエチルチオキサントンと 4-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの組合せ、又は 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンと 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体との組合せ、クマリン化合物(一般式(1)で表される化合物)と 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体との組合せを用いるのが好ましい。さらには、クマリン化合物と、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体と、有機ホウ素化合物との組合せを用いるのが特に好ましい。

【0085】上記ラジカル発生剤のうち、露光領域に、色素と相互作用し効果的にラジカルを発生させることができ、より高感度化しうる点で、有機ホウ素化合物、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、鉄アレン錯体、トリハロゲン置換メチル基を有する S-トリアジン誘導体、有機過氧化物、チタノセン、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、又はアジニウム塩が好ましく、有機ホウ素化合物が特に好ましい。また、該有機ホウ素化合物は、前述のラジカル発生剤と併用してもよい。

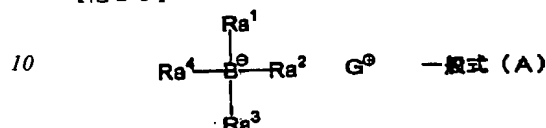
【0086】有機ホウ素化合物としては、後述する一般式(A)で表される化合物、及び「機能性色素の化学」(1981年、CMC出版社、p.393~p.416)や「色材」(60[4]212-224(1987))等に記載のカチオン性色素をカチオン部として構造内に有する分光増感色素系有機ホウ素化合物も挙げられる。前記分光増感色素系有機ホウ素化合物としては、特開昭 62-143044 号、特開平 1-138204 号、特表平 6-505287 号、特開平 4-261406 号等に記載の化合物が挙げられる。

【0087】前記分光増感色素系有機ホウ素化合物のカチオン部を構成している色素としては、300nm以上の波長領域、好ましくは 400~1100nm の波長領域に最大吸収波長を有するカチオン性色素を用いることができる。中でも、カチオン性のメチン色素、ポリメチン色素、トリアリールメタン色素、インドリン色素、ア

ジン色素、キサンテン色素、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素、アゾメチン色素、オキサジン色素又はアクリジン色素等が好ましく、カチオン性のシアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素又はアゾメチン色素がより好ましい。

【0088】前記有機ホウ素化合物の中でも、特に下記一般式(A)で表される化合物が好ましい。

【化13】



【0089】一般式(A)中、 Ra^1 、 Ra^2 、 Ra^3 及び Ra^4 は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基、複素環基、又は $\text{Si}(\text{Ra}^5)(\text{Ra}^6)-\text{Ra}^7$ を表す。 $\text{Ra}^1 \sim \text{Ra}^4$ が脂肪族基を表す場合、該脂肪族基としては、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基等が挙げられ、中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、又は置換アラルキル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基が特に好ましい。また、前記脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。

【0090】前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1~30が好ましく、1~20がより好ましい。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキル基の場合と同様である。また、前記アルキル基は、置換基を有するアルキル基、無置換のアルキル基のいずれであってもよい。前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。

【0091】前記置換アルキル基の置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、ヒドロキシ基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基)、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基、炭素数30以下のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等)、炭素数30以下のアルキルチオ基(例えば、

メチルチオ基、エチルチオ基、ドデシルチオ基等)、炭素数 30 以下のアリールオキシ基 (例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等)、ニトロ基、炭素数 30 以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、

【0092】炭素数 30 以下のアシルオキシ基 (例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数 30 以下のアシル基 (例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基 (例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、スルファモイル基 (例えば、スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数 30 以下のアリール基 (例えば、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基、 α -ナフチル基等)、置換アミノ基 (例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基等)、置換ウレイド基、置換ホスホノ基、複素環基等が挙げられる。ここで、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基は、塩の状態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンとしては、後述の G^+ 等が挙げられる。

【0093】前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2~30 が好ましく、2~20 がより好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルケニル基の場合と同様である。また、前記アルケニル基は、置換基を有するアルケニル基、無置換のアルケニル基のいずれであってもよい。前記置換アルケニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0094】前記アルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2~30 が好ましく、2~20 がより好ましい。置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキニル基の場合と同様である。また、前記アルキニル基は、置換基を有するアルキニル基、無置換のアルキニル基のいずれであってもよい。置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0095】前記アラルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7~35 が好ましく、7~25 がより好ましい。置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アラルキル基の場合と同様である。また、前記アラルキル基は、置換基を有するアラルキル基、無置換のアラルキル基のいずれで

あってもよい。置換アラルキル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0096】前記 $R_{a1} \sim R_{a4}$ が芳香族基アルキル基を表す場合、該芳香族基としては、例えば、アリール基、置換アリール基が挙げられる。アリール基の炭素原子数としては、6~30 が好ましく、6~20 がより好ましい。置換アリール基のアリール部分の好ましい炭素原子数の範囲としては、アリール基と同様である。前記アリール基としては、例えば、フェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基等が挙げられる。置換アリール基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0097】 $R_{a1} \sim R_{a4}$ が複素環基を表す場合、該複素環基としては、置換基を有する複素環基、無置換の複素環基が挙げられる。置換基を有する複素環基の置換基としては、 $R_{a1} \sim R_{a4}$ が置換基を有するアリール基を表す場合に例示した置換基と同様の置換基が挙げられる。中でも、 $R_{a1} \sim R_{a4}$ が表す複素環基としては、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環等の窒素原子、硫黄原子、又は酸素原子を含む複素環基が好ましい。

【0098】 $R_{a1} \sim R_{a4}$ が $-Si(R_{a5})(R_{a6})-R_{a7}$ を表す場合、 R_{a5} 、 R_{a6} 、及び R_{a7} は、それぞれ独立に脂肪族基、芳香族基を表す。該脂肪族基、芳香族基は、 $R_{a1} \sim R_{a4}$ が表す脂肪族基、芳香族基と各々同義であり、好ましい例も同様である。

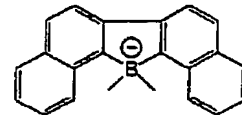
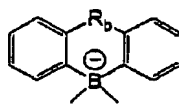
【0099】前記一般式 (A) 中、 R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 、及び R_{a4} のうちの 2 以上が直接又は置換基を介して連結し、環を形成していてもよい。環を形成している場合、該環としては、下記の (C1) ~ (C3) の環より選ばれるいずれかの環が好ましく、中でも、(C2) の環が好ましい。

【0100】

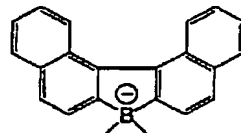
【化 14】

(C1)

(C2)

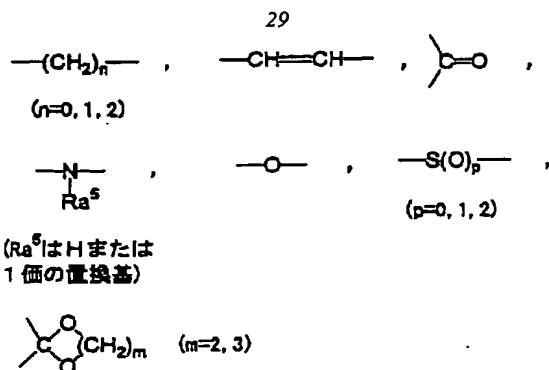


(C3)



【0101】前記 (C1) における環において、 R_b は、以下に示す 2 価の基を表す。

【化 15】



【0102】前記一般式(A)で表される有機ホウ素化合物の中でも、その $Ra^1 \sim Ra^4$ の少なくとも1つがアルキル基であるものが好ましく、高感度化と保存性の向上の観点から、1つがアルキル基であり、他の3つがアリール基であるトリアリールアルキル型の有機ホウ素化合物が更に好ましい。特に、アリール基に電子吸引性基が置換したトリアリールアルキル型の有機ホウ素化合物が好ましく、中でも、3つのアリール基上の置換基(電子吸引性基)のHammett(σ)値の合計が+0.36 ~ +2.58のものがより好ましい。前記電子吸引性基としては、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基が好ましく、特にフッ素原子、塩素原子がより好ましい。

【0103】電子吸引性基が置換したアリール基としては、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、4-ブプロモフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、5-フルオロ-2-メチルフェニル基、5-フルオロ-4-メチルフェニル基、5-クロロ-2-メチルフェニル基、5-クロロ-4-メチルフェニル基等が挙げられる。

【0104】前記一般式(A)のアニオン部としては、例えば、テトラメチルボレート、テトラエチルボレート、テトラブチルボレート、トリイソブチルメチルボレート、ジ-n-ブチル-ジ-t-ブチルボレート、トリ-m-クロロフェニル-n-ヘキシルボレート、トリフェニルメチルボレート、トリフェニルエチルボレート、トリフェニルプロピルボレート、トリフェニル-n-ブチルボレート、トリメシチルブチルボレート、トリトリルイソプロピルボレート、トリフェニルベンジルボレート、テトラ-m-フルオロベンジルボレート、トリフェニルフェネチルボレート、トリフェニル-p-クロロベンジルボレート、トリフェニルエチルブチルボレート、ジ(α -ナフチル)-ジプロピルボレート、トリフェニルシリルトリフェニルボレート、トリトリルシリルトリフェニルボレート、トリ-n-ブチル(ジメチルフェニルシリル)ボレート、ジフェニルジヘキシルボレート、トリ-m-フルオロフェニルヘキシルボレート、

トリ(5-クロロ-4-メチルフェニル)ヘキシルボレート、トリ-m-フルオロフェニルシクロヘキシルボレート、トリ(5-フルオロ-2-メチルフェニル)ヘキシルボレート等が挙げられる。

【0105】前記一般式(A)中、 G^+ は陽イオンを形成し得る基を表す。中でも、有機カチオン性化合物、遷移金属配位錯体カチオン(特許2791143号公報に記載の化合物等)又は金属カチオン(例えば、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 $1/2Ca^{2+}$ 等)が好ましい。前記有機カチオン性化合物としては、例えば、4級アンモニウムカチオン、4級ピリジニウムカチオン、4級キノリニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオン、色素カチオン等が挙げられる。

【0106】前記4級アンモニウムカチオンとしては、テトラアルキルアンモニウムカチオン(例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン)、テトラアリールアンモニウムカチオン(例えば、テトラフェニルアンモニウムカチオン)等が挙げられる。前記4級ピリジニウムカチオンとしては、N-アルキルピリジニウムカチオン(例えば、N-メチルピリジニウムカチオン)、N-アリールピリジニウムカチオン(例えば、N-フェニルピリジニウムカチオン)、N-アルコキシピリジニウムカチオン(例えば、4-フェニル-N-メトキシピリジニウムカチオン)、N-ベンゾイルピリジニウムカチオン等が挙げられる。前記4級キノリニウムカチオンとしては、N-アルキルキノリニウムカチオン(例えば、N-メチルキノリニウムカチオン)、N-アリールキノリニウムカチオン(例えば、N-フェニルキノリニウムカチオン)等が挙げられる。前記ホスホニウムカチオンとしては、テトラアリールホスホニウムカチオン(例えば、テトラフェニルホスホニウムカチオン)等が挙げられる。前記ヨードニウムカチオンとしては、ジアリールヨードニウムカチオン(例えば、ジフェニルヨードニウムカチオン)等が挙げられる。前記スルホニウムカチオンとしては、トリアリールスルホニウムカチオン(例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン)等が挙げられる。

【0107】更に、前記 G^+ の具体的な例として、特開平9-188686号公報の段落[0020]~[0038]に記載の化合物等も挙げることができる。

【0108】上記に例示した各カチオン性化合物(例示化合物)において、そのアルキル基としては、炭素数が1~30のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の無置換アルキル基や、 $Ra^1 \sim Ra^4$ が表す前記置換アルキル基が好ましい。中でも特に、炭素数1~12のアルキル基が好ましい。また、上記に例示した各カチオン性化合物において、そのアリール基としては、

31

例えば、フェニル基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子）置換フェニル基、アルキル（例えば、メチル基）置換フェニル基、アルコキシ（例えば、メトキシ基）置換フェニル基が好ましい。

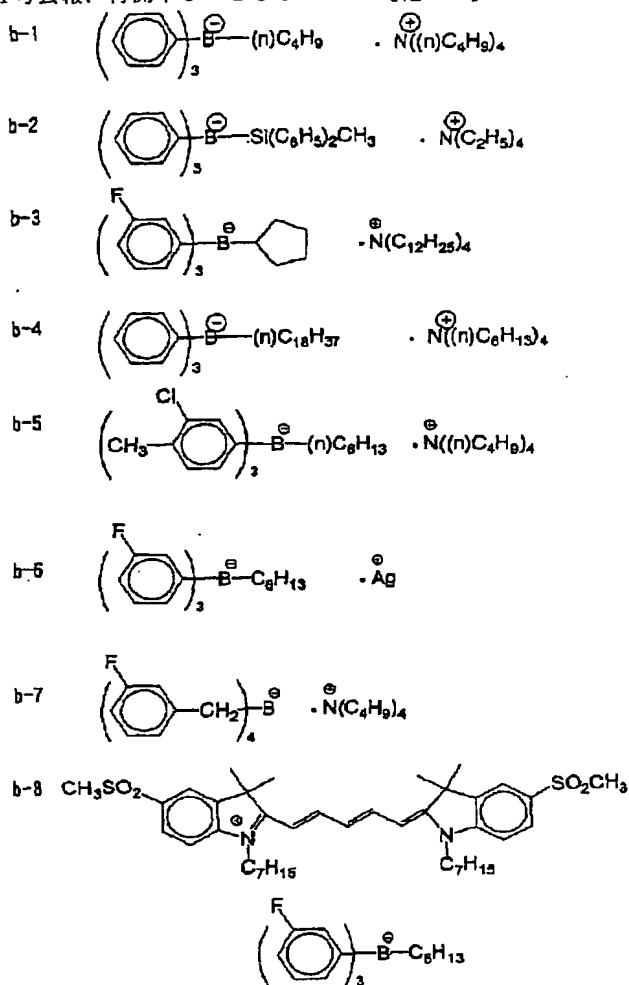
【0109】前記一般式（A）で表される有機ホウ素化合物の具体例としては、米国特許第3,567,453号明細書、同4,343,891号明細書、特開昭62-143044号公報、特開昭62-150242号公報、特開平9-188684号公報、特開平9-188*

32

*685号公報、特開平9-188686号公報、特開平9-188710号公報、特公平8-9643号公報、特開平11-269210号公報に記載されている化合物、及び以下に例示する化合物が挙げられる。有機ホウ素化合物は、後述のラジカル発生剤と併用してもよい。但し、本発明に用いられる前記有機ホウ素化合物は、これに限定されるものではない。

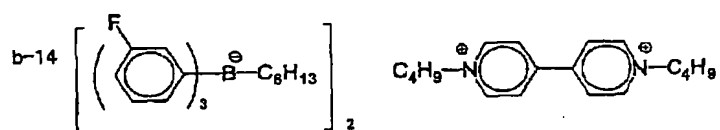
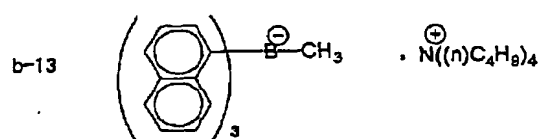
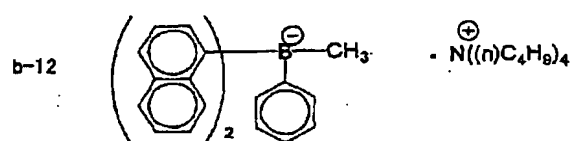
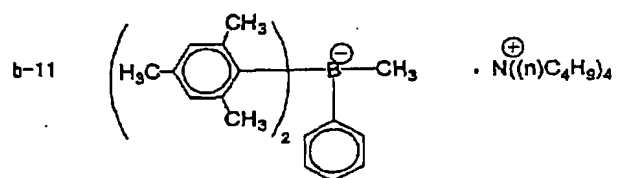
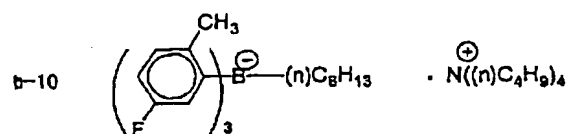
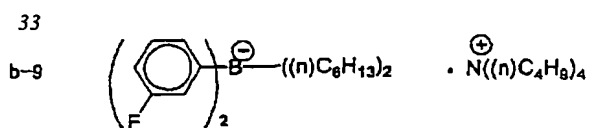
【0110】

【化16】



【0111】

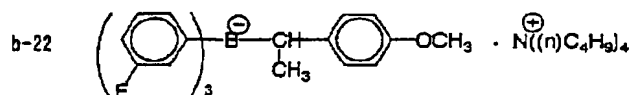
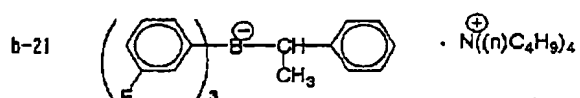
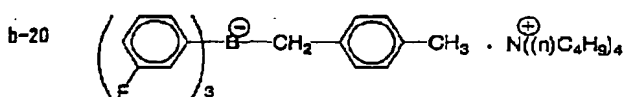
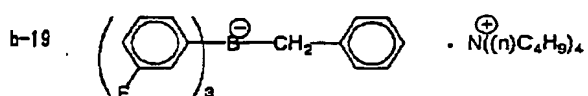
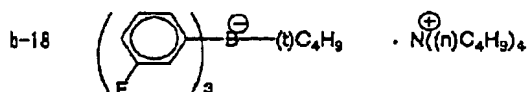
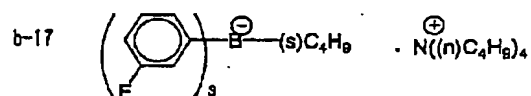
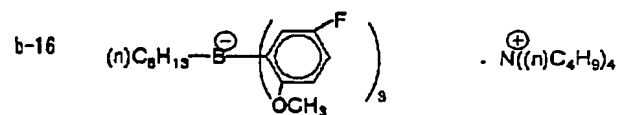
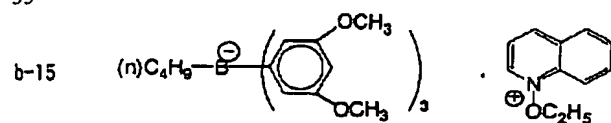
40 【化17】



【0112】

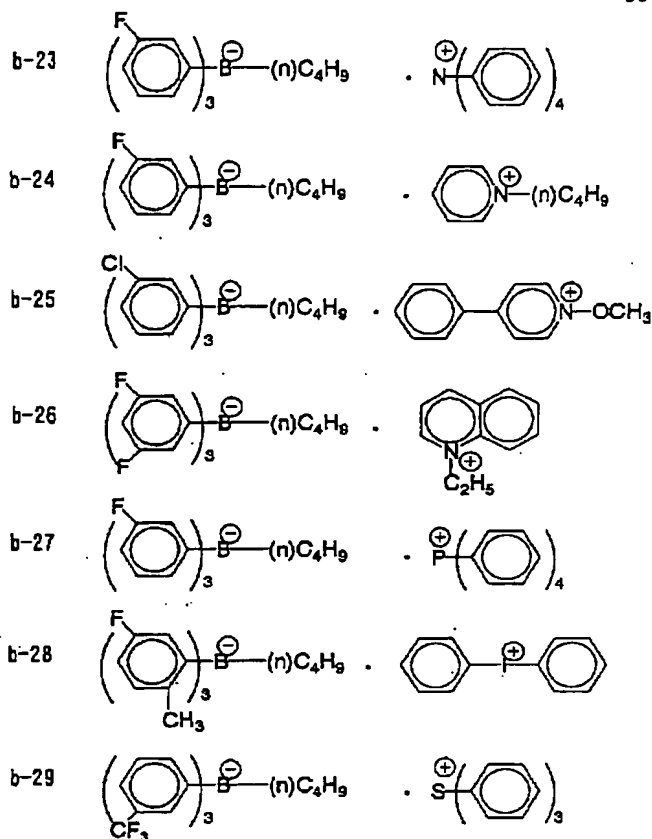
【化18】

35



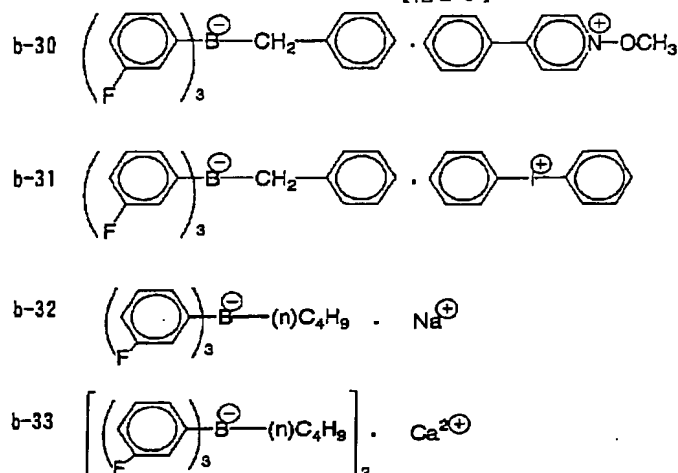
【0113】

30 【化19】



【0114】

【化20】



【0115】光重合性組成物中におけるラジカル又はカチオン発生剤の含有量としては、前記重合可能な化合物の含有量に対して、0.01～20質量％が好ましく、0.1～10質量％がより好ましい。但し、好ましい範囲は、併用する「エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物」の種類に応じて変動するので、これに限定されるものではない。

【0116】（他の成分）本発明の光重合性組成物においては、効果を害しない範囲内で、目的に応じてその他

の成分として適宜選択した公知の添加剤等を含有してもよい。前記その他の成分としては、例えば、光重合開始剤、酸素除去剤、熱重合阻害剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、連鎖移動剤、酸化防止剤等、及びこれらのプレカ－サー等が挙げられ、これらは、光重合性組成物の全重量基準で、0.01～20質量％添加されるのが好ましく、0.2～15質量％添加されるのがより好ましく、0.5～10質量％添加されるのが特に好ましい。

【0117】前記連鎖移動剤や酸化防止剤等の添加剤の

具体例としては、特開平10-45816号公報の段落[0135]～[0141]、特開平9-188686号公報の段落[0087]～[0096]、特開平10-182621号公報の段落[0079]～[0118]、特開平9-95487号公報の段落[0080]～[0089]等が挙げられ、更に特開平1-13140号、同1-13141号、同1-13143号、同1-13144号、同1-17048号、同1-229003号、同1-298348号、同10-138638号、同11-269210号、同2-187762号等の各公報に記載の化合物が挙げられる。

【0118】本発明の光重合性組成物には、バインダを含有することもできる。特に、光重合性組成物が液体又は粘稠物質である場合に都合がよい。前記バインダの含有量としては、総固形分含有量に対して、5～95質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましく、15～85質量%が最も好ましい。前記バインダの選択は、適用分野及びその分野のために必要とされる特性、例えば、水系若しくは有機溶媒系における現像能力、基材への接着及び酸素への感度に依存してなされる。

【0119】前記バインダとしては、約5000～2000000、好ましくは10000～1000000の分子量を有するポリマーが望ましい。例えば、アクリレート及びメタクリレートのホモ若しくはコポリマー（例えば、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマー、ポリ（アルキルメタクリレート）、ポリ（アルキルアクリレート）等）、セルロースエステル又はセルロールエーテル（例えば、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース等）、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマル、環化ゴム、ポリエーテル（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン）、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル／ビニリデンコポリマー、塩化ビニリデンとアクリロニトリルのコポリマー、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、コポリ（エチレン／酢酸ビニル）、ポリカプロラクタム、ポリ（ヘキサメチレンアジバミド）、ポリエステル（例えば、ポリ（エチレングリコールテレフタレート）、ポリ（ヘキサメチレングリコールスクシネート）等）、ポリアミド、ポリウレアなどが挙げられる。

【0120】また、ゼラチン類、（変性）ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、スチレン－マレイン酸共重合体加水分解物、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダ等の水溶性高分子も挙げられる。更に、スチレン－ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル－ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル－ブタジエンゴムラテックス等のラテックス類を用いてもよい。

【0121】不飽和化合物も、非光重合性フィルム形成成分との混合物として使用でき、例えば、物理的に乾燥したポリマー、又は有機溶媒中のポリマー溶液であって、例えば、ニトロセルロース、又はセルロースアセトブチレートが挙げられる。しかし、それらは化学的に、及び／又は、熱的に硬化性（熱硬化性）樹脂、例えば、ポリイソシアネート、ポリエポキシド、メラミン樹脂、並びに、ポリイミド前駆体であってもよい。同時に熱硬化性樹脂を使用することは、第一段階において光重合されそして第二段階において熱後処理によって架橋されるハイブリッド系として既知である系における使用のために重要である。また、重合性基を有するバインダも使用可能である。

【0122】その他、添加剤の例としては、特開平11-269210号公報に記載のものを挙げることができる。

【0123】画像様に露光する際に使用可能な光源としては、可視～赤外領域に光源波長を有する公知の光源の中から適宜選択することができ、中でも、最大吸収波長が300～1000nmの光源が好ましく、装置の簡易小型化、低コスト化の点で、青色、緑色、赤色等の（半導体）レーザー光源又はLEDがより好ましい。尚、より高い感度を得るには、分光増感色素等の光吸収材料の吸収波長に適合した波長を持つ光源を適宜選択することが好ましい。

【0124】上記のように、分光増感色素として前記一般式（1）で表される化合物を用いることにより、紫外光のみならず、可視光～赤外光を用いた場合でも高感度に画像形成することができる。

【0125】＜記録材料＞本発明の記録材料は、支持体上に記録層を有してなり、かつ該記録層が、発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色させる部位を有する発色成分Bと、既述の本発明の光重合性組成物と、を少なくとも含有してなり、必要に応じて、下引き層、中間層、光吸収層、保護層、バックコート層等の他の層を有していてもよい。

【0126】本発明の記録材料の基本的な構成態様としては、特に制限されるものではなく適宜目的に応じて構成することができる。基本的態様として、例えば、本発明の記録材料を、発色成分Aが熱応答性のマイクロカプセルに内包された、ポジ型の感光感熱記録材料に適用した場合の画像形成を一例に示す。即ち、本態様のポジ型の感光感熱記録材料では、画像様に光を照射すると、光照射部の光重合性組成物に含まれるラジカル発生剤からラジカルが発生すると共に前記重合可能な化合物の重合反応が開始され硬化して、光重合性組成物はその場に固定され、潜像が形成される。前記マイクロカプセルは常温下では物質非透過性であり、マイクロカプセルに内包される発色成分Aと該発色成分Aと反応して発色させる部位を分子内に有する発色成分Bとは接触せず、非発色

状態にある。

【0127】その後、感光感熱記録材料の全面に熱を供与されると、マイクロカプセルが物質透過性に転移して非光照射部の発色成分Bはマイクロカプセル内に浸透し（及び／又は発色成分Aがマイクロカプセル外に放出され）、発色成分AとBとが反応して、非光照射部においてのみ発色する。一方、光照射部においては、光重合性組成物が重合反応して硬化、固定された状態にあるため、発色成分A及びBは共に不動化されて接触しえず、光照射部では発色しない。その後、さらに前記感光感熱記録材料を全面露光することにより未重合であった領域も重合（定着）する。

【0128】また、本発明の記録材料は、下記に示す態様（第一及び第二の態様）の記録材料であってもよく、その画像形成方法も各態様に応じて適宜選択できる。即ち、第一の態様の記録材料は、光重合性組成物中に含まれる重合可能な化合物の少なくとも一つが、前記発色成分B自体である態様であって、記録層は、発色成分Aと、該発色成分Aを発色させる発色成分Bを含む本発明の光重合性組成物とを少なくとも含有してなる。ここで、上述した基本的態様のポジ型の感光感熱記録材料を例に当てはめると、発色成分Bは、既述の通り、発色成分Aを発色させる部位を有すると共にエチレン性不飽和結合をも有し、画像様に光照射すると、該発色成分Bが重合反応を開始し硬化して、該発色成分Bはその場で固定され潜像を形成する。従って、光照射部では、発色成分Bは不動化されて発色成分Aと接触できず、光照射部では発色しない。

【0129】本発明の第二の態様の記録材料は、その記録層が、発色成分Aと、該発色成分Aと反応して発色させる発色成分Bと、前記本発明の光重合性組成物とを少なくとも含有し、前記光重合性組成物に含まれるエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（重合可能な化合物）が、同一分子内に前記発色成分Aと発色成分Bとの反応を抑制する部位（反応抑制部位）を有する発色抑制化合物である態様である。

【0130】第二の態様の記録材料を、発色成分Aが熱応答性のマイクロカプセルに内包された、ネガ型の感光感熱記録材料に適用した場合の画像形成を一例として以下に示す。本態様のネガ型の感光感熱記録材料においては、上記第一の態様と同様、マイクロカプセルは常温下では物質非透過性であり、発色成分AとBとは接触せず、非発色状態にある。この感光感熱記録材料に対して画像様に光を照射すると、光照射部の重合可能な化合物の重合反応が開始し硬化して、重合可能な化合物はその場に固定され潜像が形成される。その後、感光感熱記録材料の全面に熱が供与されると、マイクロカプセルが物質透過性に転移して発色成分Bはマイクロカプセル内に浸透する（及び／又は発色成分Aがマイクロカプセル外に放出される）が、それと同時に、非光照射部では重合

可能な化合物も発色抑制化合物としてマイクロカプセル内に浸透し、発色成分AとBとの発色反応は抑制される。従って、非光照射部は非発色状態に維持される。一方、光照射部の重合可能な化合物（発色抑制化合物）は、重合反応によりその場に固定されているので、発色成分A及びBの反応には関与せず発色反応が進行し、光照射部においてのみ発色する。

【0131】本発明の記録材料による画像形成に用いる光源としては、前記本発明の光重合性組成物の露光に使用可能な光源と同様の光源を用いることができる。以下に、本発明の記録材料に用いる構成成分について説明する。

【0132】（光重合性組成物）前記光重合性組成物は、1）重合可能な化合物、2）一般式（1）で表される化合物を少なくとも含有してなり、必要に応じて、3）前記2）の色素と相互作用してラジカル又はカチオンを発生し得る化合物（ラジカル又はカチオン発生剤）、4）他の成分を含有してなる。具体的には、本発明の記録材料においては、既述の本発明の光重合性組成物を含んで構成され、前記3）を含んで構成される態様が好ましい。前記光重合性組成物に光を照射すると、前記分光増感色素が光を吸収して前記ラジカル発生剤と相互作用し、ラジカル発生剤はラジカルを発生する。このラジカルによって、前記重合可能な化合物がラジカル重合して硬化し像形成する。

【0133】前記重合可能な化合物の詳細については、既述の通りであり、光重合性組成物中に複数種含有させることもできる。前記第一の態様の記録材料のように、その少なくとも一つが、発色成分Aを発色させる部位を有する発色成分Bであってもよく、この場合は後述のように同一分子内にエチレン性不飽和結合（重合性基）を有する発色成分を用いる。一方、前記第二の態様の記録材料のように、重合可能な化合物は、発色抑制化合物としての機能をも兼ねるものであってもよく、同一分子内に、発色成分Aと該発色成分Aを発色させる発色成分Bとの反応を抑制する部位を有する重合性化合物を用いる。これらの重合可能な化合物については、記録層中に含有される発色成分（A及びB）等とともに後述する。

【0134】記録層中における、前記光重合性組成物の含有量としては、0.1～50g/m²が好ましく、1～30g/m²がより好ましい。

【0135】（発色成分）本発明の記録材料においては、記録層は、光重合性組成物と共に、発色源として前記発色成分Aと発色成分Bとを含有する。前記第一の態様の記録材料の場合には、光重合性組成物と共に発色成分Aを含有し、該光重合性組成物側に重合可能な化合物として含まれる発色成分Bが前記発色成分Aと反応して発色する。画像部を構成する発色源としての発色成分Aと発色成分Bとの組み合わせとしては、下記（ア）～（テ）の組み合わせが挙げられる。尚、下記組み合わせは、

発色成分A、発色成分Bの順に示した。

【0136】(ア) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ。

(イ) ジアゾ化合物とカップリング成分（以下、適宜「カプラー化合物」と称する。）との組合せ。

(ウ) ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機酸金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノ

ン等の還元剤との組合せ。

(エ) ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸鉄塩と、タンニン酸、没食子酸、サリチル酸ア

ンモニウム等のフェノール類との組合せ。

(オ) 酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。

【0137】(カ) 銀、鉛、水銀、ナトリウム等の硫酸塩等の重金属硫酸塩と、ナトリウムテトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。

(キ) ステアリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、3,4-ヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ク) シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機酸金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(ケ) ベラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

(コ) カブロン酸鉛、ベラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。

【0138】(サ) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪酸重金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(シ) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成するもの。

(ス) ホルマザン化合物と還元剤及び／又は金属塩との組合せ。

(セ) 保護された色素（又はロイコ色素）プレカーサと脱保護剤との組合せ。

(ソ) 酸化型発色剤と酸化剤との組合せ。

(タ) フタロニトリル類とジイミノイソインドリン類との組合せ。（フタロシアニンが生成する組合せ。）

(チ) イソシアナート類とジイミノイソインドリン類との組合せ（着色顔料が生成する組合せ）。

(ツ) 顔料プレカーサーと酸又は塩基との組合せ（顔料が形成する組合せ）。

(テ) パラフェニレンジアミン誘導体又はパラアミノフ

エノール誘導体の酸化体前駆体と、カップリング成分（カプラー化合物）との組合せ。

【0139】前記発色源としての二成分の組合せとしては、(ア) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、(イ) ジアゾ化合物とカップリング成分（以下、適宜「カプラー化合物」と称する。）との組合せ、

(セ) 保護された色素（又はロイコ色素）プレカーサと脱保護剤との組合せ、及び(テ) パラフェニレンジアミン誘導体又はパラアミノフェノール誘導体の酸化体前駆体と、カップリング成分（カプラー化合物）との組合せが好ましい。即ち、発色成分Aとしては、電子供与性染料前駆体、ジアゾ化合物、色素プレカーサ又は酸化体前駆体が好ましく、発色成分Bとしては、電子受容性化合物、カプラー化合物又は脱保護剤が好ましい。

【0140】発色成分Aとして電子供与性無色染料前駆体を用いる場合、電子供与性無色染料前駆体としては、感熱紙や感圧紙等で既知の、フタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、ピリジン系、ピラジン系化合物、フルオレン系化合物等の各種化合物を挙げることができる。

【0141】フタリド系化合物としては、例えば、米国再発行特許第23,024号、米国特許第3,491,111号、同第3,491,112号、同第3,491,116号及び同第3,509,174号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)フタリド、3,3-ビス(2-メチル-1-オクチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジプロピルアミノ-2-アセチルアミノフェニル)-3-(2-メチル-1-オクチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(2-メチル-1-オクチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(2-メチル-1-オクチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3,3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-ブチルオキシフェニル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-ブチルオキシフェニル)-3-(2-メチル-1-ペンチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド等が挙げられる。

【0142】フルオラン系化合物としては、例えば、米国特許第3,624,107号、同第3,627,787号、同第3,641,011号、同第3,462,828号、同第3,681,390号、同第3,920,

510号、同第3959、571号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン等が挙げられる。

【0143】チアジン系化合物としては、例えば、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等が挙げられる。ロイコオーラミン系化合物としては、例えば、4,4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等が挙げられる。ローダミンラクトム系化合物としては、ローダミン-B-アニロラクトム、ローダミン-(p-ニトロ)-ラクトム等が挙げられる。

【0144】スピロピラン系化合物としては、例えば、米国特許第3,971,808号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-エチル-スピロ-ジナフトピラン3,3'-ジクロロ-スピロ-ジナフトピラン、3-ベンジル-スピロ-ジナフトピラン、3-メチル-ナフト-(3-メトキシ-ベンゾ)スピロピラン、3-プロピル-スピロ-ジベンゾピラン等が挙げられる。

【0145】ピリジン系、ピラジン系化合物類としては、例えば、米国特許第3,775,424号、同第3,853,869号、同第4,246,318号に記載の化合物が挙げられる。フルオレン系化合物としては、例えば、特願昭61-240989号等に記載の化合物が挙げられる。

【0146】シアン、マゼンタ、イエローを発色する色素前駆体としては、米国特許第4,800,149号等に記載の各色素前駆体を使用することができる。さらに、イエロー発色色素用電子供与性染料前駆体としては、米国特許第4,800,148号、同512623号、特公平7-88105号公報等に記載の染料前駆体も使用することができ、シアン発色色素用電子供与性染料前駆体としては、特開平63-53542号等に記載の染料前駆体も使用することができる。

【0147】前記電子供与性染料前駆体を用いる場合、該電子供与性染料前駆体を発色させる発色成分Bとして電子受容性化合物を用いる。前記電子受容性化合物としては、感熱紙や感圧紙等で既知の、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白

土、ベントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等の電子受容性化合物が挙げられる。具体的には、特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。

【0148】上記のうち、例えば、フェノール誘導体としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4-ヒドロキシフェニル-4'-イソプロピルオキシフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等を挙げることができる。

【0149】サリチル酸誘導体としては、4-ペンタデシルサリチル酸、3,5-ジ(α -メチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジ(tert-オクチル)サリチル酸、5-オクタデシルサリチル酸、5- α -(p- α -メチルベンジルフェニル)エチルサリチル酸、3- α -メチルベンジル-5-tert-オクチルサリチル酸、5-テトラデシルサリチル酸、4-ヘキシルオキシサリチル酸、4-シクロヘキシルオキシサリチル酸、4-デシルオキシサリチル酸、4-ドデシルオキシサリチル酸、4-ペンタデシルオキシサリチル酸、4-オクタデシルオキシサリチル酸等、及びこれらの亜鉛、アルミニウム、カルシウム、銅塩等を挙げることができる。

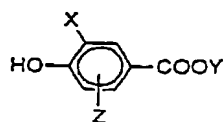
【0150】前記第一の態様の記録材料では、発色成分Bがエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物としても機能するものである。従って、第一の態様の記録材料の重合可能な化合物の少なくとも一つは電子受容性化合物であって、その分子内には電子受容性基とエチレン性不飽和結合(以下、「重合性基」という。)を含む。この場合の発色成分Bとしては、例えば、特開平4-226455号に記載の3-ハロ-4-ヒドロキシ安息香酸、特開昭63-173682号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステル、アクリロキシエチルエステル、同59-83693号、同60-141587号、同62-99190号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステル、欧州特許29323号に記載のヒドロキシスチレン、特開昭62-167077号、同62-16708号に記載のハロゲン化亜鉛のN-ビニルイミダゾール錯体、同63-317558号に記載の電子受容性化合物等を参考にして合成できる化合物等が挙げられる。

【0151】これらの電子受容性基と重合性基とを同一分子内に有する化合物のうち、下記一般式で表される3

ーハロー 4-ヒドロキシ安息香酸が好ましい。

【0152】

【化21】



【0153】前記式中、Xはハロゲン原子を表し、中でも塩素原子が好ましい。Yは重合性エチレン基を有する1価の基を表し、中でもビニル基を有するアラルキル基、アクリロイルオキシアルキル基又はメタクリロイルオキシアルキル基が好ましく、炭素数5~11のアクリロイルオキシアルキル基又は炭素数6~12のメタクリロイルオキシアルキル基がより好ましい。Zは、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。

【0154】前記3-ハロー 4-ヒドロキシ安息香酸としては、例えば、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸エステルビニルフェニルエチルエステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸ビニルフェニルプロピルエステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(2-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(3-アクリロイルオキシプロピル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(3-メタクリロイルオキシプロピル)エステル、

【0155】3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(4-アクリロイルオキシブチル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(4-メタクリロイルオキシブチル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(2-アクリロイルオキシエチル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(5-アクリロイルオキシペンチル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(5-メタクリロイルオキシペンチル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(6-アクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(6-メタクリロイルオキシヘキシル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(8-アクリロイルオキシオクチル)エステル、3-クロロ 4-ヒドロキシ安息香酸-(8-メタクリロイルオキシオクチル)エステル等が挙げられる。

【0156】さらには、例えば、スチレンスルホニルアミノサリチル酸、ビニルベンジルオキシフタル酸、β-メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、β-アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、ビニロキシエチルオキシ

安息香酸、β-メタクリロキシエチルオルセリネート、β-アクリロキシエチルオルセリネート、β-メタクリロキシエトキシフェノール、β-アクリロキシエトキシフェノール、

【0157】β-メタクリロキシエチル-β-レゾルシネート、β-アクリロキシエチル-β-レゾルシネート、ヒドロキスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、β-メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、β-アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、β-メタクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、β-アクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、γ-スチレンスルホニルオキシ-β-メタクリロキシプロパノカルボン酸、

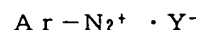
【0158】γ-アクリロキシプロピル-α-ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、β-ヒドロキシエトキニルフェノール、β-メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、β-アクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、3,5-ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、

【0159】3-β-ヒドロキシエトキシフェノール、β-メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、β-アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、β'-メタクリロキシエチル-β-レゾルシネート、β-メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、β-アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N,N'-ジ-β-メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ-β-アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N'-ジ-β-メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N,N'-ジ-β-アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、及びこれらの金属塩(例えば、亜鉛塩等)等も好適に挙げることができる。

【0160】発色成分Aとして電子供与性染料前駆体を、発色成分Bとして電子受容性化合物を使用する場合、記録層中における、前記電子供与性染料前駆体の含有量としては、0.05~5g/m²が好ましく、0.1~3g/m²がより好ましい。また、前記電子受容性化合物の使用量としては、使用する電子供与性無色染料1質量部に対して、0.5~20質量部が好ましく、3~10質量部がより好ましい。前記使用量が、0.5質量部未満であると、十分な発色濃度を得ることができないことがあり、20質量部を超えると、感度が低下したり、塗布適性が劣化することがある。

【0161】一方、発色成分Aとして、ジアゾ化合物を

用いる場合には下記式で表される化合物を用いるのが好ましい。



〔式中、Arは芳香族環基を表し、Y⁻は酸アニオンを表す。〕

【0162】前記式において、Arは、置換又は無置換のアリール基を表す。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン基、アミノ基、ヘテロ環基、等が挙げられ、これら置換基は、更に置換されていてもよい。

【0163】また、アリール基としては、炭素原子数6〜30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、3-(2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、4-クロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ブトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、

【0164】3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-N, N-ジブチルアミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルカルボニル)フェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-(4-クロロフェニルチオ)フェニル基、4-(4-メチルフェニル)チオ-2, 5-ブトキシフェニル基、4-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-2-ドデシルオキシカルボニルフェニル基、等が挙げられる。

【0165】また、これらの基は、さらに、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

【0166】発色成分Aとして、好適に使用し得るジアゾ化合物としては、例えば、特開平7-276808号公報の第44段落欄〜第49段落欄に例示されるジアゾ化合物が挙げられる。但し、本発明においては、これらに化合物に限定されるものではない。

【0167】ジアゾ化合物の最大吸収波長 λ_{max} としては、450nm以下であることが効果の点から好ましく、290〜440nmであることがより好ましい。また、ジアゾ化合物は、炭素原子数が12以上であって、水に対する溶解度が1%以下であり、かつ酢酸エチルに対する溶解度が5%以上であることが望ましい。尚、発色成分Aとしてのジアゾ化合物は、単独で用いてもよいし色相調整等の諸目的に応じて2種以上を併用してもよい。

10 【0168】前記ジアゾ化合物を使用する場合、発色成分Bとしては、カプラー化合物（重合性基を有しない）若しくは重合性基を有するカプラー化合物を用いる。前記両カプラー化合物は、塩基性雰囲気及び／又は中性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々目的に応じて、複数種を併用することが可能である。前記重合性基を有するカプラー化合物の具体例としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アゾール誘導体、ヘテロ縮環アゾール誘導体などが挙げられる。これらは、本発明の目的に合致する範囲で適宜、選択して使用される。

20 【0169】前記重合性基を有するカプラー化合物におけるカプラー骨格化合物（カプラー）としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アゾール誘導体、ヘテロ縮環アゾール誘導体等のカプラーを用いるのが好ましい。具体的には、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、

30 【0170】1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサジオン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェ

51

ニル) - 1, 3-シクロヘキサンジオン、N, N' - ジシクロヘキシルバルピツール酸、N, N' - ジ-n-ドデシルバルピツール酸、

【0171】N-n-オクチル-N' - n-オクタデシルバルピツール酸、N-フェニル-N' - (2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル) バルピツール酸、N, N' - ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル) バルピツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミド) トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミドメチル) ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジ

52

ヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

【0172】カブラー化合物の詳細は、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-323660号、特開平5-278608号、特開平5-297024号、特開平6-18669号、特開平6-18670号、特開平7-316280号、特開平9-216468号、特開平9-216469号、特開平9-319025号、特開平10-035113号、特開平10-193801号、特開平10-264532号公報等に記載されたものも参照できる。

【0173】カブラー化合物は、塩基性雰囲気及び／又は中性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々の目的に応じて、複数種を併用して用いることができる。

【0174】以下に、重合性基を有するカブラーの具体例を示すが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

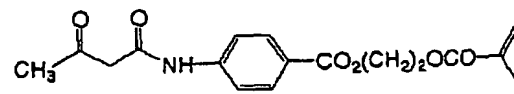
【0175】

【化22】

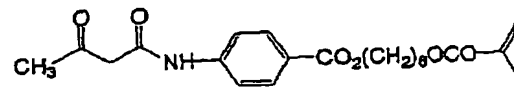
53

54

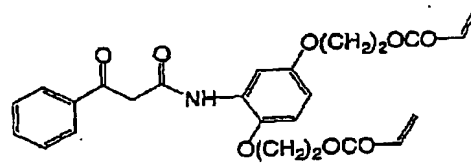
B-1



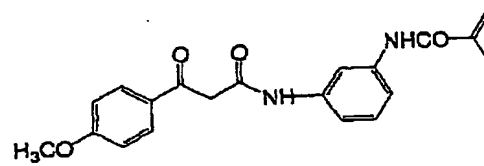
B-2



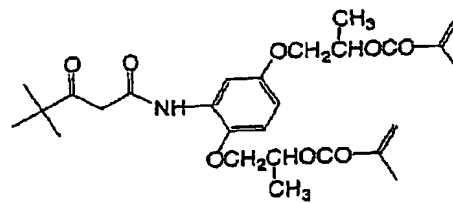
B-3



B-4



B-5



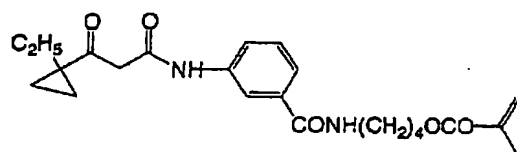
[0176]

30 [化23]

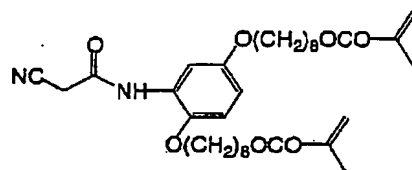
55

56

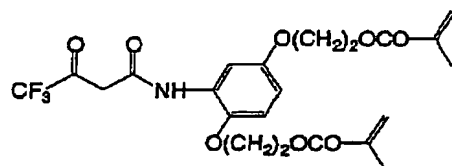
B-6



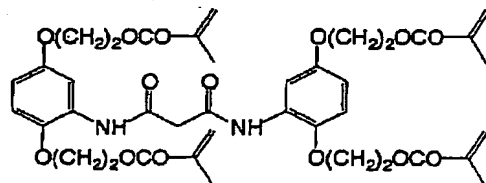
B-7



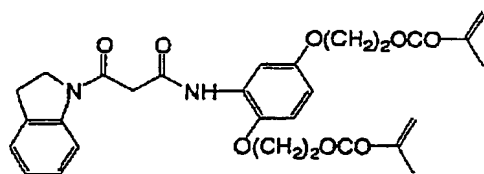
B-8



B-9

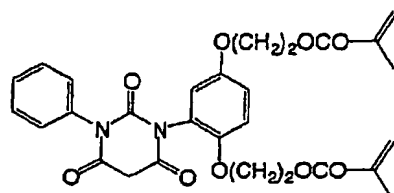


B-10



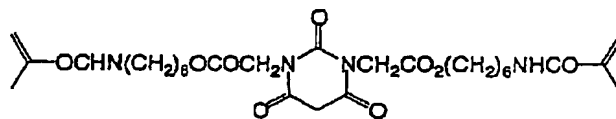
【0177】

【化24】

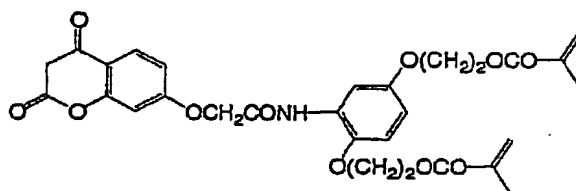
57
B-11

58

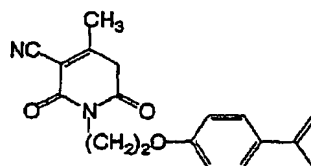
B-12



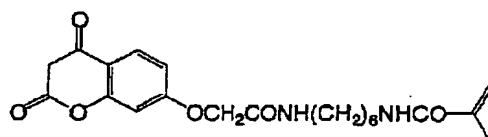
B-13



B-14



B-15

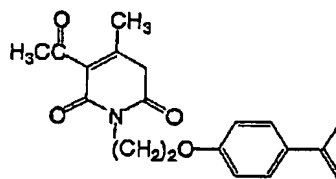


【0178】

【化25】

59

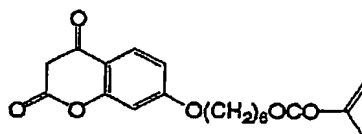
B-16



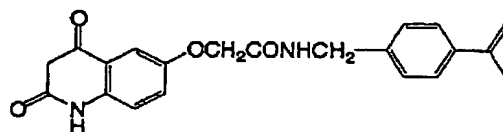
B-17



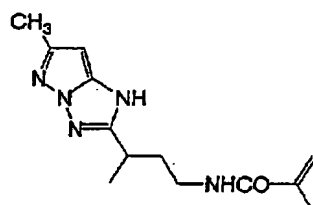
B-18



B-19

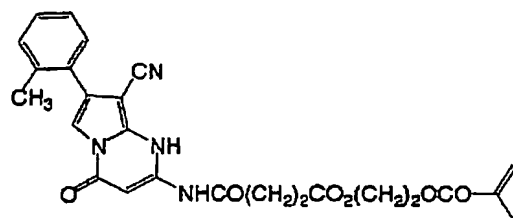


B-20

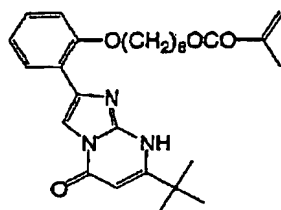


【0179】

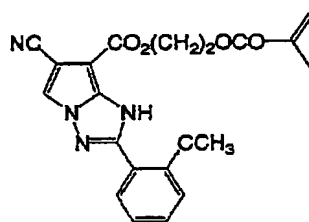
【化26】

61
B-21

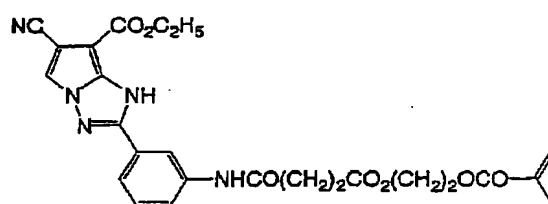
B-22



B-23



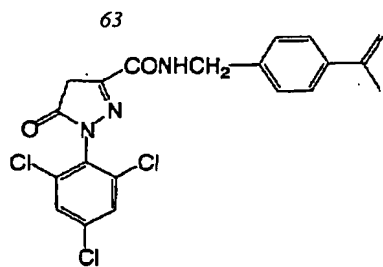
B-24



【0180】

【化27】

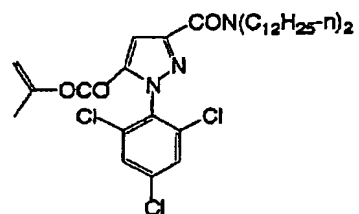
B-25



【0181】

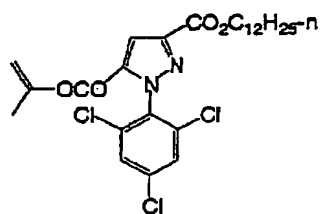
【化28】

B-26



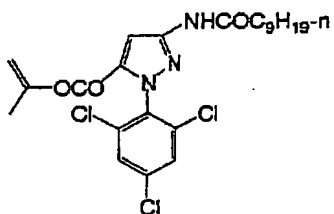
10

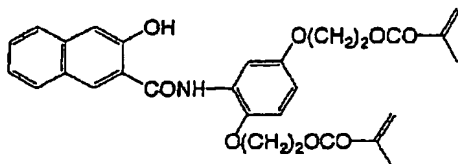
B-27



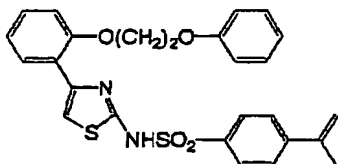
20

B-28

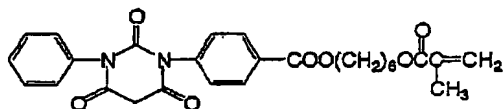


65
B-29

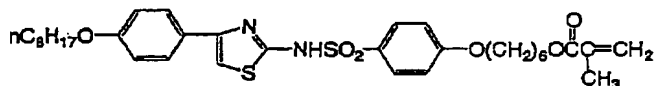
B-30



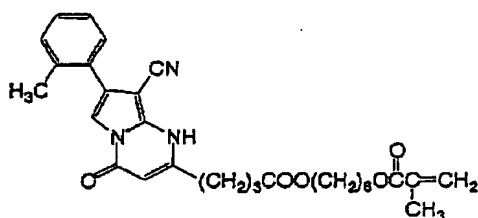
B-31



B-32



B-33



【0182】重合性基を有しないカプラー化合物としては、前記重合性基を有するカプラー化合物において、カプラー骨格化合物として列挙した化合物が挙げられる。

【0183】発色成分Aとしてジアゾ化合物を、発色成分Bとしてカプラーを使用する場合、記録層中における前記ジアゾ化合物の含有量としては、0.02～5.0 g/m²が好ましく、0.05～3.0 g/m²がより好ましい。前記含有量が、0.02 g/m²未満であると、十分な発色濃度を得ることができないことがあり、5.0 g/m²を超えると、塗布液の塗布適性が劣化することがある。

【0184】また、前記カプラー化合物の使用量としては、前記ジアゾ化合物1質量部に対して、0.5～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましい。前記使用量が、0.5質量部未満であると、十分な発色性を得ることができないことがあり、20質量部を超えると、塗布適性が劣化することがある。

【0185】発色成分Bとして用いるカプラー化合物は、その他の成分と共に水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化し、乳化物として用いること

もできる。ここで、固体分散又は乳化する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。これらの方法の詳細については、特開昭59-190886号、特開平2-141279号、特開平7-17145号に記載されている。

【0186】ジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ビリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることが好ましい。前記有機塩基としては、例えば、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、

【0187】1, 4-ビス{[3-(N-メチルピペラ

ジノ)-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ)ベンゼンなどのピペラジン類、N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ)プロピルモルホリン、1,4-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ)ベンゼン、1,3-ビス[(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ)ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン、4-ヒドロキシ安息香酸2-N-メチル-N-ベンジルアミノエチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸2-N,N-ジ-n-ブチルアミノエチルエステル、4-(3-N,N-ジブチルアミノプロポキシ)ベンゼンスルホンアミド、4-(2-N,N-ジブチルアミノエトキシカルボニル)フェノキシ酢酸アミド等が挙げられる。これらの有機塩基は、単独で用いてよいし2種以上併用して用いてもよい。

【0188】これらは、特開昭57-123086号、特開昭60-49991号、特開昭60-94381号、特願平7-228731号、特願平7-235157号、特願平7-235158号等に記載されている。

【0189】前記有機塩基を用いる場合、有機塩基として、重合性基を有する有機塩基を使用してもよい。前記第一の態様の記録材料に、重合性基を有する有機塩基を使用する場合は、発色成分Aとしてジアゾ化合物とカプラーとを共にマイクロカプセル内に含有させ、重合性基を有する有機塩基を前記発色成分Bとして機能させることもできる。発色成分Aとしてジアゾ化合物とカプラーをマイクロカプセルに内包させる場合は、ジアゾ化合物とカプラーとを、塩基が存在しないと発色反応が起こらない組合わせで使用する。また、前記第一の態様の記録材料において、前記発色成分Aとしてジアゾ化合物を使用し、前記発色成分Bとして、重合性基を有するカプラーと重合性基を有する有機塩基とを併用することも可能である。

【0190】前記有機塩基の使用量としては、特に限定されるものではないが、ジアゾ化合物1モルに対して、1~30モルの範囲で使用する事が好ましい。

【0191】さらに、発色反応を促進させる目的で、発色助剤を加えることもできる。発色助剤としては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。

【0192】次に、第二の態様の記録材料で用いる重合可能な化合物について説明する。前記第二の態様の記録材料では、その記録層に、重合可能な化合物として、発色成分Aと該発色成分Aと反応して発色させる発色成分Bとの反応を抑制する部位と、エチレン性不飽和結合と

を同一分子内に有する発色抑制化合物(以下、「重合可能な発色抑制化合物」ということがある。)を含有する。前記発色成分Aとして電子供与性染料前駆体を、前記発色成分Bとして重合性基を有しない電子受容性化合物を用いる場合、前記重合可能な発色抑制化合物としては、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との反応を抑制する部位と、分子内に少なくとも1つのビニル基とを有する光重合性モノマー(以下、「光重合性モノマーD₁」という場合がある。)を用いるのが好ましい。

【0193】前記光重合性モノマーD₁としては、具体的には、アクリル酸及びその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類；無水マレイン酸、マレイン酸エステル類；イタコン酸、イタコン酸エステル類；スチレン類；ビニルエーテル類；ビニルエステル類；N-ビニル複素環類；アリールエーテル類；アリルエステル類等が挙げられる。

【0194】中でも、分子内に複数のビニル基を有する化合物が好ましく、具体的には、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の多価アルコール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノール等の多価フェノール類やビスフェノール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；アクリレート又はメタクリレート末端エポキシ樹脂；アクリレート又はメタクリレート末端ポリエステル等が好ましい。上記のうち、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサンジオール-1,6-ジメタクリレート又はジエチレングリコールジメタクリレート等が特に好ましい。

【0195】前記光重合性モノマーD₁としては、その分子量が約100~約5000のものが好ましく、約300~約2000のものがより好ましい。

【0196】前記重合可能な発色抑制化合物として、上記光重合性モノマーD₁を用いる場合、その使用量としては、重合性基を有しないカプラー化合物と組合わせて使用される電子供与性化合物1質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、0.5~5質量部がより好ましい。前記使用量が、0.1質量部未満であると、露光工程で潜像を形成することができないことがあり、10質量部を超えると、発色濃度が低下することがある。

【0197】前記発色成分Aとしてジアゾ化合物を、前記発色成分Bとして重合性基を有しないカプラー化合物を用いる場合、前記重合可能な発色抑制化合物としては、ジアゾ化合物とカプラー化合物とのカップリング反応を抑制する酸性基と、分子内に少なくとも1つのビニル基とを有する光重合性モノマー(以下、「光重合性モノマーD₂」ということがある。)を用いるのが好まし

い。

【0198】前記光重合性モノマーD₂としては、例えば、スチレンスルホニルアミノサリチル酸、ビニルベンジロキシフタル酸、β-メタクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、β-アクリロキシエトキシサリチル酸亜鉛、ビニロキシエチルオキシ安息香酸、β-メタクリロキシエチルオルセリネート、β-アクリロキシエチルオルセリネート、β-メタクリロキシエトキシフェノール、β-アクリロキシエトキシフェノール、β-メタクリロキシエチル-β-レゾルシネート、β-アクリロキシエチル-β-レゾルシネート、ヒドロキシルスチレンスルホン酸-N-エチルアミド、β-メタクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、β-アクリロキシプロピル-p-ヒドロキシベンゾエート、メタクリロキシメチルフェノール、アクリロキシメチルフェノール、メタクリルアミドプロパンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、β-メタクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、β-アクリロキシエトキシジヒドロキシベンゼン、γ-スチレンスルホニルオキシ-β-メタクリロキシプロパンカルボン酸、

【0199】γ-アクリロキシプロピル-α-ヒドロキシエチルオキシサリチル酸、β-ヒドロキシエトキニルフェノール、β-メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、β-アクリロキシエチル-p-ヒドロキシシナメート、3,5ジスチレンスルホン酸アミドフェノール、メタクリロキシエトキシフタル酸、アクリロキシエトキシフタル酸、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、アクリロキシエトキシヒドロキシナフトエ酸、3-β-ヒドロキシエトキシフェノール、β-メタクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、β-アクリロキシエチル-p-ヒドロキシベンゾエート、

【0200】β'-メタクリロキシエチル-β-レゾルシネート、β-メタクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、β-アクリロキシエチルオキシカルボニルヒドロキシ安息香酸、N,N-ジ-β-メタクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N-ジ-β-アクリロキシエチルアミノサリチル酸、N,N-ジ-β-メタクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸、N,N-ジ-β-アクリロキシエチルアミノスルホニルサリチル酸等が好適に挙げられる。

【0201】前記重合可能な発色抑制化合物として、前記光重合性モノマーD₂を使用する場合、その使用量としては、重合性基を有しないカプラー化合物と組合わせて用いられるカプラー化合物1質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、0.5~5質量部がより好ましい。前記使用量が、0.1質量部未満であると、露光工程で潜像が形成できないことがあり、10質量部を超えると、発色濃度が低下することがある。

【0202】(マイクロカプセル)本発明の記録材料に

おいては、前記記録層中に、発色成分Aをマイクロカプセルに内包させた状態で含有することが好ましい。マイクロカプセル化する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、米国特許第2800457号、同28000458号に記載の親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法、米国特許第3287154号、英国特許第990443号、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-771号等に記載の界面重合法、米国特許第3418250号、同3660304号に記載のポリマー析出による方法、米国特許第3796669号に記載のイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第3914511号に記載のイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第4001140号、同4087376号、同4089802号に記載の尿素-ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第4025455号に記載のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭36-9168

号、特開昭51-9079号に記載のモノマーの重合によるin situ法、英国特許第952807号、同965074号に記載の電解分散冷却法、米国特許第3111407号、英国特許第930422号に記載のスプレードライイング法等が挙げられる。

【0203】マイクロカプセル化する方法はこれらに限定されるものではないが、特に、発色成分Aをカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。この方法によれば、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができ、生保存性にすぐれた記録材料とすることができる。

【0204】高分子を形成するリアクタントは、油滴内部及び/又は油滴外部に添加される。高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアが特に好ましい。上記の高分子物質は、2種以上併用して用いることもできる。

【0205】前記水溶性高分子としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。例えば、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質(例えば、ポリオール、ポリアミン)を水溶性高分子水溶液(水相)又は

カプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、これらを乳化分散した後、加温することにより油滴界面で高分子形成反応が生じ、マイクロカプセル壁を形成することができる。

【0206】上記多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンとしては、米国特許第3281383号、同3773695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同49-24159号、特開昭48-80191号、同48-84086号に記載されているものを使用することができる。

【0207】発色成分Aを含有するマイクロカプセルを調製する際、マイクロカプセルに内包する発色成分Aは、該カプセル中に溶液状態で存在していても、固体状態で存在していてもよい。発色成分Aをマイクロカプセル中に溶液状態で内包させる場合、発色成分Aを疎水性の有機溶媒に溶解した状態でカプセル化すればよい。有機溶媒の使用量としては、発色成分A 100質量部に対して、1～500質量部が好ましい。

【0208】前記疎水性の有機溶媒としては、一般に、リン酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、その他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、塩素化パラフィン、アルキル化ナフタレン、ジアルリエタン、常温で固体の化合物、オリゴマーオイル、ポリマーオイル等が挙げられる。具体的には、特開昭59-178451～同59-178455号、同59-178457号、同60-242094号、同63-85633号、特開平6-194825号、同7-13310号～同7-13311号、同9-106039号の各公報及び特願昭62-75409号明細書に記載の有機溶剤が挙げられる。

【0209】また、カプセル化しようとする発色成分Aの前記有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。この低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が挙げられる。

【0210】一方、用いる水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、該水溶性高分子は分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、更に均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は周知の乳化用界面活性剤が使用可能である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の質量に対して0.1%～5%、特に0.5%～2%であることが好ましい。

【0211】発色成分Aをマイクロカプセル化する場合、マイクロカプセルの平均粒子径は、20μm以下が

好ましく、高解像度を得る観点から5μm以下であることがより好ましい。形成したマイクロカプセルが小さすぎると、一定固形分に対する表面積が大きくなり多量の壁剤が必要となるため、上記平均粒子径は0.1μm以上であることが好ましい。

【0212】本発明の光重合性組成物は、上述の本発明の記録材料のほか、インキ、カラーフィルタ、ホログラム、ブルーフ、封止剤、接着剤、平板印刷、樹脂凸版、フォトレジスト等をはじめとする広い分野に利用でき、各々の用途に応じて、その他の成分を添加してもよい。また、本発明の記録材料以外に利用する場合には、3) 重合可能な化合物は、上述のように発色成分B及び発色抑制化合物として機能する必要はなく、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物を広く利用することができる。

【0213】多色の記録材料の場合、支持体上に単色記録層を複数積層して構成され、各記録層にそれぞれ発色色相の異なる発色成分A（マイクロカプセルに内包されていてもよい。）と、各発色成分Aと反応して発色させる部位を分子内に有する発色成分B（重合性基を有していてもよい。）と、それぞれ異なる波長の光に感光し潜像形成する光重合性組成物と、を含有させることにより多色の記録材料とすることができる。即ち、光重合性組成物にそれぞれ異なる吸収波長を有する分光増感色素を使用することにより、異なる波長の光に感光する光重合性組成物とすることができる。この場合、各単色の記録層間に中間層を設けることもできる。

【0214】本発明の多色の多層記録材料の記録層は、例えば、以下のようにして形成することができる。イエロー発色する発色成分A^Yを内包するマイクロカプセルと、発色成分A^Yを発色させる発色成分B^Yと、光源中心波長λ₁に感光し潜像形成する光重合性組成物とを含有した第1の記録層を支持体上に設け、その層上に、マゼンタ発色する発色成分A^Mを内包するマイクロカプセルと、発色成分A^Mを発色させる発色成分B^Mと、光源中心波長λ₂に感光し潜像形成する光重合性組成物とを含有した第2の記録層を設け、さらにその層上に、シアン発色する発色成分A^Cを内包するマイクロカプセルと、発色成分A^Cを発色させる発色成分B^Cと、光源中心波長λ₃に感光し潜像形成する光重合性組成物とを含有した第3の記録層を設けて積層構造とした多層記録層α、さらに必要に応じて、この多層記録層αの各層間に中間層を設けた記録層β等により構成される。

【0215】前記多色の多層記録層を有する記録材料を用いて画像形成する場合、画像様に露光する過程で、各記録層の吸収波長に適合した、波長の異なる複数の光源を用いて画像露光することにより、光源の吸収波長を有する記録層が選択的にそれぞれ潜像を形成するため、多色画像を高感度、かつ高鮮鋭に形成することができる。

【0216】（支持体）前記支持体としては、通常の感

圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、プラスチックフィルムなどを使用することができる。

【0217】本発明の記録材料は、平版印刷、樹脂凸板、プリント基盤作製用レジスト又はフォトマスク、白黒又はカラーの転写発色用シート若しくは発色シート作製等の用途に好適に用いられる。例えば、本発明の記録材料を、感光感熱発色シートに応用する場合は、各成分を、個々にあるいは数種類の成分を組合わせて、適当な溶媒に溶解又は分散させて溶液又は分散液を調製し、これを混合して塗布液として、紙やプラスチックフィルム等の支持体上に塗布し、乾燥することにより作製することができる。例えば、所定の成分をマイクロカプセル化する場合、いずれかの成分が内包されたマイクロカプセル分散液を調製し、別途、他の成分を溶媒に分散又は溶解させた液を調製して、これを混合して塗布液とすることができる。塗布液の調製においては、ホモジナイザー等を用いて各成分を好ましい分散状態にすることができる。尚、塗布及び乾燥の方法としては、従来公知の方法にて行うことができる。

【0218】本発明の記録材料は、潜像を形成するための露光と同時に、或いは、露光後に、加熱現像処理を行うことにより画像形成することができる。加熱現像処理の際の加熱方法としては、従来公知の方法を用いることができ、一般に、その加熱温度としては、80～200℃が好ましく、85～130℃がより好ましい。加熱

〔光重合性組成物の組成〕

・ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.41g
・メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸	1.29g
(モル比73／27共重合体)	
・メチルエチルケトン	12g
・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	8.62g
・分光増感色素(前記例示化合物；下記表1参照)	1×10 ⁻⁴ モル
・下記有機ホウ素化合物(下記表1参照)	6×10 ⁻⁴ モル
・2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体	2×10 ⁻³ モル
・メタノール	6g

尚、下記表1、2中のボレート(1)～(3)(有機ホウ素化合物)の構造を以下に示す。

【0224】

【化29】

時間としては、1秒～5分が好ましく、3秒～1分がより好ましい。

【0219】加熱現像処理後、記録層全面を光照射することにより、未重合であった領域も重合し形成画像を定着し、かつ記録層中に残存する分光増感色素等の地肌部の白色性を低下させる成分を消色、分解又は失活させることが好ましい。本発明の記録材料は、従来のものと比較してより短い画像定着処理で、地肌部の残色等を防止し、地肌部の白色度をより向上させることができる。

【0220】また、上記方法により画像形成する際、上記画像形成中に材料全面を発色温度未満の所定温度で均一に予熱する過程を設けることにより、さらに感度を向上させることができる。また、前記記録方法のみならず、公知の他の記録方法にも使用することができる。

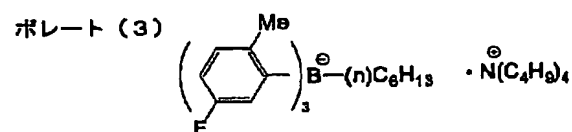
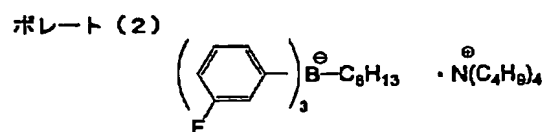
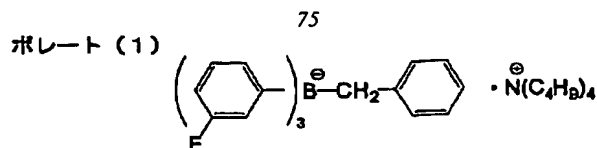
【0221】上記のように、現像液等の使用が不要、かつ廃棄物の発生のない完全ドライの処理系において、紫外光のみならず可視光～赤外光を用いた高感度な画像記録が可能であり、鮮明で高コントラストな白黒乃至カラーの画像を形成することができる。

【0222】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

尚、以下の実施例において、特に断りのない限り「％」は「質量％」を意味する。

【0223】(実施例1～14)下記表1の通り、上記例示の分光増感色素(前記一般式(1)で表される化合物)及び有機ホウ素化合物を用い、下記組成の光重合性組成物を調製した。



*【0225】調製した光重合性組成物の各々を、100 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に2 μmの厚みで塗布し、100℃で5分間乾燥した。その上に、さらに下記保護層用塗布液(1)を1 μmの厚みで塗布し、100℃で2分間乾燥して、感光材料(1)～(14)を作製した。
【0226】

〔保護層用塗布液(1)の組成〕

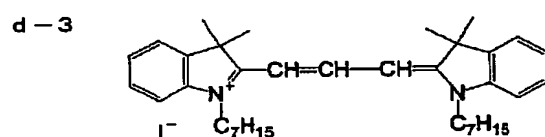
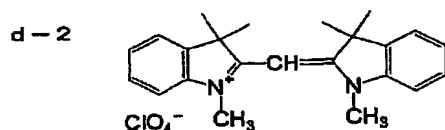
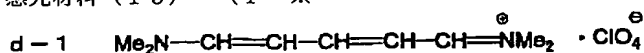
・水	98 g
・ポリビニルアルコール	1.7 g
・ヒドロキシプロピルメチルセルロース	1.7 g
・ポリビニルピロリドン	8.7 g

【0227】(比較例1～3)実施例1で用いた分光増 ※7)を作製した。

感色素(例示化合物No. 1)を、下記表1の通り、下 20 【0228】

記分光増感色素d-1～d-3のいずれかに代えたこと 【化30】

以外、実施例1と同様にして感光材料(15)～(1 ※



【0229】＜画像形成及び評価＞作製した実施例1～14の感光材料(1)～(14)及び比較例1～3の感光材料(15)～(17)を、それぞれ真空焼粋装置を用いて露光した。感光材料への露光は、ステップウェッジ(濃度段差0.15、濃度段数1～15段、「富士ステップガイドP」(富士写真フイルム(株)製)及び「SC38フィルター」(380 nm以下の光をカット★

〔現像液の組成〕

・無水炭酸ソーダ	10 g
・ブチルセロソルブ	5 g
・水	1 l

【0231】上記現像により、ステップウェッジの高い段数に相当する領域への露光量は少ないため、該領域の光重合性組成物は現像液中に溶出し、ポリエチレンテレフタレート(PET)面が露出した。各々の実施例の感光材料について、光重合性組成物が完全に溶出しPET

★するシャープカットフィルター；富士写真フイルム(株)製)を通して、500 Wキセノンランプ(ウシオ(株)製)で10秒間光を照射することにより行った。露光後、下記組成の現像液を用いて、感光材料を各々現像した。

【0230】

面が露出した領域を調べ、最も露光量の多かった領域に相当するステップウェッジの段数(クリア段数)を求めた。求めた段数が高い程、感光材料の感度が高いことを意味する。結果を下記表1に示す。尚、感度が低く、露光したすべての領域にわたって光重合性組成物が現像液

中に溶出した場合は、表中に“流れ”と表示した。尚、
下記表 1 中の分光増感色素の欄の番号 (No.) は、既
述の一般式 (1) で表される例示化合物の番号 (N

* o.) に相当する。以下、表 2 においても同様である。

【0232】

【表 1】

	感光材料 No.	分光増感色素	有機ホウ素化合物	クリア段数 [段]
実施例 1	1	No. 1	ボレート (1)	10
実施例 2	2	No. 2	ボレート (1)	10
実施例 3	3	No. 4	ボレート (1)	11
実施例 4	4	No. 6	ボレート (1)	12
実施例 5	5	No. 13	ボレート (1)	12
実施例 6	6	No. 21	ボレート (1)	9
実施例 7	7	No. 22	ボレート (1)	10
実施例 8	8	No. 26	ボレート (1)	11
実施例 9	9	No. 31	ボレート (1)	11
実施例 10	10	No. 1	ボレート (2)	10
実施例 11	11	No. 1	ボレート (3)	11
実施例 12	12	No. 2	ボレート (1)	10
実施例 13	13	No. 2	ボレート (2)	9
実施例 14	14	No. 2	ボレート (3)	9
比較例 1	15	d-1	ボレート (1)	流れ
比較例 2	16	d-2	ボレート (1)	流れ
比較例 3	17	d-3	ボレート (1)	4

【0233】上記表 1 の結果から、分光増感色素として
一般式 (1) で表される化合物を用いた本実施例の感光
材料 (1) ~ (14) では、高感度に画像形成することが
できた。一方、本発明で規定する前記分光増感色素を
用いなかった、比較例の感光感光材料 (15) ~ (1

【0234】＜感光感熱記録材料の作製＞

(実施例 15)

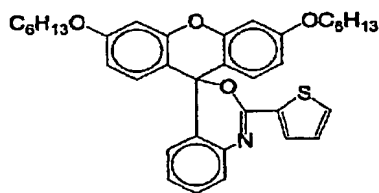
—電子供与性無色染料 (1) 内包マイクロカプセル液の
調製—

酢酸エチル 18.4 g に、イエロー発色の下記電子供与
性無色染料 (1) 4.4 g を溶解し、カプセル壁剤 (商
品名：タケネート D-110N、武田薬品工業 (株)
製) 21 部とカプセル壁剤 (商品名：ミリオネート MR
200、日本ポリウレタン工業 (株) 製) 0.7 部とを
添加した。得られた溶液を、8% のフタル化ゼラチン 5
2 g と 10% のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
溶液 0.3 g との混合液中に添加した後、温度 20℃ で
乳化分散し乳化液を得た。得られた乳化液に 1.1% テ
トラエチレンペンタミン水溶液 5.4 g とを加え、攪拌し
ながら 60℃ に加温し、2 時間経過後、電子供与性無色
染料 (1) を芯とする、平均粒径 0.5 μm のマイクロ
カプセル液を得た。更に、固形分が 25% となるように
加水し調整した。

【0235】

【化 31】

電子供与性無色染料 (1)



【0236】—光重合性組成物乳化液 (1) の調製—

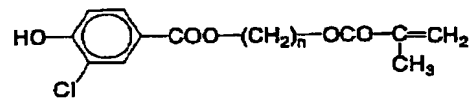
重合性基を有する下記電子受容性化合物 (1) 及び

(2) の混合物 100.0 g (混合比率; 50:50)
と下記熱重合禁止剤 (ALI) 0.1 g とを酢酸イソプロ
ピル (水への溶解度 4.3%) 125.0 g 中で 42
℃ にて溶解し混合溶液 I とした。この混合溶液 I 中に、
下記ヘキサアリールビイミダゾール (1) [2, 2'-
ビス (2-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5' テト
ラフェニル-ビイミダゾール] 18.0 g とを添加し 4
2℃ にて溶解し、混合溶液 II とした。上記混合溶液 I
I を、8% ゼラチン水溶液 300.0 g と、下記 10%
界面活性剤 (1) 水溶液 17.4 g との混合溶液中に添
加し、ホモジナイザー (日本精機 (株) 製) を用いて回
転数 10000 回転で 5 分間乳化し、光重合性組成物乳
化液 (1) を得た。その後、40℃ で 3 時間脱溶媒処理
を行った後、固形分 30% に調整した。

【0237】

【化 32】

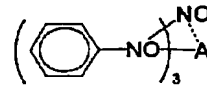
重合性の電子受容性化合物



n = 5 (1)

n = 6 (2)

ALI



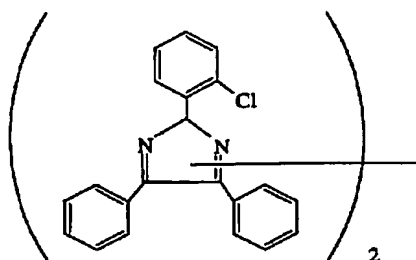
界面活性剤 (1)



【0238】

【化 33】

ヘキサアリールビイミダゾール(1)



【0239】＜記録層用塗布液の調製＞

ー記録層用塗布液(1)の調製ー

前記電子供与性無色染料(1)内包マイクロカプセル液6.3部と、光重合性組成物乳化液(1)9.5部と、15%ゼラチン水溶液1.8部とを混合し、さらに、水6.3部を加え、記録層用塗布液(1)を調製した。

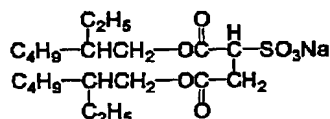
【0240】＜保護層用塗布液の調製＞18%ゼラチン水溶液8.8部と、蒸留水7.0部と、下記2%界面活性剤(2)水溶液0.4部と、下記2%界面活性剤

(3)水溶液1.2部と、2%ビニルスルホン系化合物(硬膜剤)水溶液8.8部と、20%ジュリマーAC10LA(ポリアクリル酸;日本純薬(株)製)1.8部とを混合し、保護層用塗布液を調製した。

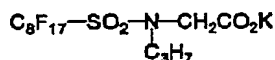
【0241】

【化34】

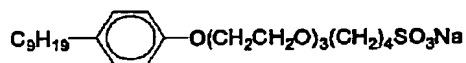
界面活性剤(2)



界面活性剤(3)



界面活性剤(4)



【0242】厚さ198μmのWP支持体上に、コーティングバーを用いて塗布層全体の乾燥質量が、4.8g/m²になるように、前記記録層用塗布液(1)を塗布、乾燥して記録層を形成した。この記録層上に、コーティングバーを用いて塗布層の乾燥質量が2g/m²になるように、前記保護層用塗布液(1)を積層塗布し、乾燥して、本発明の感光感熱記録材料(a)を得た。

【0243】(実施例16~21)実施例15で用いた分光増感色素(例示化合物No.1)を、下記表2の通り、各々上記例示の分光増感色素(前記一般式(1)で表される化合物)に代えたこと、及び実施例20を除き有機ホウ素化合物(ボレート(3))を添加したこと以外、実施例15と同様にして感光感熱記録材料(b)~(g)を得た。

【0244】(比較例4~5)実施例15で用いた分光増感色素(例示化合物No.1)を、添加しなかったこと以外、実施例15と同様にして、下記表2の通り、感光感熱記録材料(h)~(i)を得た。

【0245】上記より得た感光感熱記録材料(a)~(i)について、以下のようにして画像形成した。ここでは、感光感熱記録材料(a)を例に示す。前記感光感熱記録材料(a)に対して、その保護層側から波長405nmの半導体レーザー光を用いて、最大照射エネルギーを12mJ/cm²とし順々に照射エネルギーが変わるようにステップウェッジ状の画像形状に露光した(露光工程)。続いて、上記露光により潜像が形成された感光感熱記録材料(a)を、110℃の熱板上で10秒間加熱した後(発色工程)、更に38000luxの蛍光灯照射機を用いて記録層の表面全体を30秒間光照射した(定着工程)。すると、感光感熱記録材料(a)~(g)の記録層では、イエローが鮮明に発色し、地肌部の白色性の高いステップウェッジ状のイエロー画像が得られた。

【0246】＜感度の評価＞感度は、各材料の地肌部を形成するまでに要するエネルギー(地肌部を形成するまでのエネルギー)を算出し、感度を示す指標とした。前記数値の小さい程、高感度であることを表す。測定結果を下記表2に示す。

【0247】

【表2】

	感光感熱 記録材料	分光増感 色素	ヘキサアリールビイミ ダゾール二量体	有機ホウ素化合物	感度(mJ /cm ²)
実施例15	(a)	No. 1	有	無	0.5
実施例16	(b)	No. 1	有	ボレート(3)	0.2
実施例17	(c)	No. 2	有	ボレート(3)	0.2
実施例18	(d)	No. 4	有	ボレート(3)	0.4
実施例19	(e)	No. 6	有	ボレート(3)	0.3
実施例20	(f)	No. 21	有	無	0.6
実施例21	(g)	No. 21	有	ボレート(3)	0.5
比較例4	(h)	無	有	無	50
比較例5	(i)	無	有	ボレート(3)	1.3

【0248】上記表2の結果から、分光増感色素として一般式(1)で表される化合物を用いた実施例15～21の感光感熱記録材料(a)～(g)では、高感度が得られ、鮮明で高コントラストな画像を形成することができた。一方、本発明で規定する前記分光増感色素を用いなかった、比較例1～2の感光感熱記録材料(h)～(i)では、高感度が得られなかった。

【0249】

【発明の効果】本発明によれば、紫外光のみならず可視光～赤外光に対して高感度に感応する光重合性組成物を提供することができる。また、現像液等の使用が不要、かつ廃棄物の発生のない完全ドライの処理系で、紫外光のみならず可視光～赤外光を用いた高感度な画像記録が可能でかつ鮮明で高コントラストな白黒ないしカラー画像を形成する記録材料を提供することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 高島 正伸
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AB02 AB03 AB09 AB20
AC01 AD01 BC32 BC42 CA18
CA20 CA28 CA39 CA48 CA50
CC14 DA10 DA11 FA03 FA06
FA17 FA22
2H096 AA02 AA07 AA23 AA30 BA05
BA20 EA02 EA14 GA08 GA52
4J011 AC04 QA02 QA05 QA06 QA08
QA09 QA13 QA18 QA19 QA23
QA24 QA26 QA27 QB12 QB16
QB19 QB24 QB25 SA78 SA85
SA86 SA87 UA01 UA02 VA01
WA01 WA02 WA06

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application: JP-A-2002-363209

(43) Date of Publication of Application: December 18, 2002

(54) [Title of the Invention] PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND RECORDING MATERIAL USING THE SAME

(57) [Abstract]

[Problem] To provide a photopolymerizable composition which is highly sensitive to visible to infrared lights and a recording material containing said photopolymerizable composition and capable of forming a highly sensitive, clear and high-contrast image.

[Means for Resolution] A photopolymerizable composition containing a polymerizable compound and at least one kind of compounds represented by the following general formula (1):

[Ka 1]

General Formula (1)

[wherein R¹ represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, or an aralkyl group; R² and R³ each represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkyloxy group, an aralkyloxy group, an aryloxy group, an alkenyloxy group, an alkynyloxy group, an alkylthio group, an aralkylthio group, or an arylthio group; X represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkyloxy group, an alkenyl group, an alkynyl group, an alkenyloxy group, an alkynyloxy group, an alkylamino group, or a halogen atom; and Y represents an atomic group for forming a 5- to 6-membered nitrogen-containing heterocyclic ring.]

[Claims]

[Claim 1]

A photopolymerizable composition, which is characterized by containing a polymerizable compound and at least one kind of compounds represented by the following general formula (1):

[Ka 1]

General Formula (1)

[in the general formula (1), R¹ represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, or an aralkyl group; R² and R³ each represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkyloxy group, an aralkyloxy group, an aryloxy group, an alkenyloxy group, an alkynyloxy group, an alkylthio group, an aralkylthio group, or an arylthio group; X represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkyloxy group, an alkenyl group, an alkynyl group, an alkenyloxy group, an alkynyloxy group, an alkylamino group, or a halogen atom; and Y represents an atomic group for forming a 5- to 6-membered nitrogen-containing heterocyclic ring.]

[Claim 2]

The photopolymerizable composition according to claim 1, which contains a polymerizable compound, a compound represented by the general formula (1), and a compound capable of generating a radical or a cation upon mutual action with the compound represented by the general formula (1).

[Claim 3]

The photopolymerizable composition according to claim 2, wherein the compound capable of generating a radical or a cation is at least one kind selected

from organic boron compounds, iodonium salts, sulfonium salts, iron-allene complexes, S-triazine derivatives, organic peroxides, titanocenes, triaryl imidazole dimers, and adinium salts.

[Claim 4]

The photopolymerizable composition according to claim 2, wherein the compound capable of generating a radical or a cation is a triaryl imidazole dimer and an organic boron compound.

[Claim 5]

The photopolymerizable composition according to claim 2, wherein the polymerizable compound is an ethylenically unsaturated bond-containing polymerizable compound; and the compound capable of generating a radical or a cation is a triaryl imidazole dimer and/or an organic boron compound.

[Claim 6]

The photopolymerizable composition according to any one of claims 3 to 5, wherein the organic boron compound is a compound represented by the following general formula (A):

[Ka 2]

General Formula (A)

[in the general formula (A), Ra^1 , Ra^2 , Ra^3 and Ra^4 each independently represents an aliphatic group, an aromatic group, a heterocyclic group, or $Si(Ra^5)(Ra^6)-Ra^7$; Ra^5 , Ra^6 and Ra^7 each independently represents an aliphatic group or an aromatic group; and G^+ represents a group capable of forming a cation.]

[Claim 7]

A recording material comprising a support having a recording layer thereon, which is characterized in that said recording layer contains at least a

color forming component A, a color forming component B having a site capable of reacting with said color forming component A to cause color formation, and the photopolymerizable composition according to any one of claims 1 to 6.

[Claim 8]

The recording material according to claim 7, wherein at least one of the polymerizable compounds is the color forming component B.

[Claim 9]

The recording material according to claim 7, wherein the polymerizable compound is a color formation retarding compound having a site of retarding the reaction of the color forming components A and B within in the same molecule thereof.

[Claim 10]

The recording material according to any one of claims 7 to 9, wherein the color forming component A is encapsulated in a microcapsule.

[Claim 11]

The recording material according to any one of claims 7 to 10, which has a multilayered structure in which a first recording layer which is sensitive to light of a central wavelength λ_1 ; a second recording layer which is sensitive to light of a central wavelength λ_2 and which causes color formation to a color different from that of the first recording layer; ... ; and an i-th recording layer which is sensitive to light of a central wavelength λ_i and which causes color formation to a color different from those of the first, second, ... , and (i-1)-th recording layers are laminated in that order.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The present invention relates to a photopolymerizable composition and a recording material which can be suitably used in wide fields including inks, holograms, proofs, sealing agents, adhesives, planographic printing plates, resin relief plates, and photoresists. In detail, the invention relates to a novel photopolymerizable composition which is highly sensitively responsive to not only ultraviolet light but also visible light to infrared light and to a recording material which does not require use of a developing solution and the like and which is able to form black and white and/or color images in a completely dry processing system without generation of wastes.

[0002]

[Prior Art]

A photopolymerizable composition basically contains a photopolymerization initiator and an addition polymerizable compound containing two or more ethylenically unsaturated bonds in the molecule thereof (hereinafter referred to as "polyfunctional monomer") and when irradiated with light, is cured, is changed with respect to stickiness or becomes insoluble in a solvent. Utilizing these properties, the photopolymerizable composition is widely utilized in photography, printing, metal surface treatment, inks, and the like. Functions and application examples of photopolymerizable compositions are describe in a number of publications. Details are described in, for example, J. Kosar, Light Sensitive Systems (J. Wiley & Sons, New York, 1965, pages 158 to 193) and K.I. Jacobson and R.E. Jacobson, Imaging Systems (J. Wiley & Sons, New York, 1976, pages 181 to 222).

[0003]

Also, in recent years, an image forming system utilizing a photosensitive microcapsule having a photopolymerizable composition encapsulated in a microcapsule has been proposed as an image forming method utilizing a

photopolymerizable composition. For example, JP-A-57-124343, JP-A-57-179836 and JP-A-57-197538 disclose a method of forming dye image by exposing a color forming sheet coated with microcapsules containing a photopolymerizable composition composed of a vinyl compound and a polymerization initiator and a dye, superposing it on an image receiving sheet and then applying a pressure to the whole body.

[0004]

In addition, JP-A-3-87827 and JP-A-4-211252 describe a photosensitive and heat sensitive color forming recording material containing two components and disclose a recording material in which one of the two components is encapsulated in a microcapsule, whereas the other is made of a curable compound of a photocurable composition or the other is contained outside the microcapsule together with a photocurable composition. Also, with respect to the latter recording material, there is enumerated a photosensitive and heat sensitive recording material in which a layer containing a microcapsule having an electron donating colorless dye encapsulated therein and a photocurable composition disposed outside said microcapsule and containing an electron accepting compound, a polymerizable vinyl monomer and a photopolymerization initiator is provided.

[0005]

As described above, the recording material utilizing a photopolymerizable composition is able to achieve image recording in a completely dry system without using a developing solution and the like and is very preferable in view of the environment because wastes are not generated. Now, in the case of image recording of a photosensitive recording material, if not only UV light and short-wavelength visible light but also inexpensive infrared laser and green to red lights can be utilized, such is advantageous. However, in

many recording materials utilizing a photopolymerizable composition, although they are sensitive to ultraviolet light, they are not sensitive to visible light to infrared light or even when they are sensitive to these lights, their sensitivity is not sufficient. As a result, there is some possibility that a formed image becomes unclear or that contrast between an image area and a non-image area is low. Thus, realization of higher sensitivity is being desired.

[0006]

[Problems that the Invention is to Solve]

A problem of the invention is to solve the foregoing various problems of the prior art and to attain the following objects. That is, an object of the invention is to provide a photopolymerizable composition which is highly sensitively responsible to not only ultraviolet light but also visible light to infrared light. Also, another object of the invention is to provide a recording material which is able to achieve image recording with high sensitivity using not only ultraviolet light but also visible light to infrared light in a completely dry processing system without need of use of a developing solution and the like and free from generation of wastes and which is able to form clear black and white and/or color images with high contrast.

[0222]

[Examples]

Examples of the invention will be hereunder described, but it should be construed that the invention is never limited to these Examples. Incidentally, in the following Examples, “%” means “% by mass” unless otherwise indicated.

[0223]

(Examples 1 to 14)

Photopolymerizable compositions each having the following composition were prepared using the above enumerated spectral sensitizing dye (compound represented by the foregoing general formula (1)) and an organic boron compound as shown in Table 1 as described below.

[Composition of photopolymerizable composition]

• Pentaerythritol tetraacrylate:	1.41 g
• Benzyl methacrylate/methacrylic acid (copolymer having a molar ratio of 73/27):	1.29 g
• Methyl ethyl ketone:	12 g
• Propylene glycol monomethyl ether acetate:	8.62 g
• Spectral sensitizing dye (the foregoing illustrative compound; see Table 1 as described below):	1×10^{-4} moles
• Organic boron compound as described below (see Table 1 as described below):	6×10^{-4} moles
• 2-(o-Chlorophenyl)-4,5-diphenyl imidazole dimer:	2×10^{-3} moles
• Methanol:	6 g

Incidentally, the structures of borates (1) to (3) (organic boron compounds) in the following Tables 1 and 2 are shown below.

[0224]

[Ka 29]

Borate (1)

Borate (2)

Borate (3)

[0225]

Each of the prepared photopolymerizable compositions was coated in a thickness of 2 μm on a 100 μm -thick polyethylene terephthalate film and dried at 100°C for 5 minutes. In addition, the following coating solution (1) for protective layer was coated in a thickness of 1 μm thereon and dried at 100°C for 2 minutes, thereby preparing photosensitive materials (1) to (14).

[0226]

[Composition of coating solution (1) for protective layer]

• Water:	98 g
• Polyvinyl alcohol	1.7 g
• Hydroxypropyl methyl cellulose:	1.7 g
• Polyvinylpyrrolidone:	8.7 g

[0227]

(Comparative Examples 1 to 3)

Photosensitive materials (15) to (17) were prepared in the same manner as in Example 1, except for changing the spectral sensitizing dye (Illustrative Compound No. 1) as used in Example 1 to any one of the following Spectral Sensitizing Dyes d-1 to d-3 as shown in the following Table 1.

[0228]

[Ka 30]

[0229]

<Image formation and evaluation>

Each of the photosensitive materials (1) to (14) of Examples 1 to 14 and the photosensitive materials (15) to (17) of Comparative Examples 1 to 3 thus prepared was exposed by using a vacuum printing frame device. The exposure

of the photosensitive material was carried out by irradiation with a 500-W xenon lamp (manufactured by Ushio, Inc.) through a step wedge (density step: 0.15, number of density steps: 1 to 15 steps, "FUJI STEP GUIDE P" as manufactured by Fuji Photo Film Co., Ltd.) and "SC38 FILTER" (a sharp cutting filter for cutting light of not longer than 380 nm, as manufactured by Fuji Photo Film Co., Ltd.) for 10 seconds. After the exposure, each of the photosensitive materials was developed with a developing solution having the following composition.

[0230]

[Composition of developing solution]

- | | |
|-------------------------------|-----------|
| • Anhydrous sodium carbonate: | 10 g |
| • Butyl cellosolve: | 5 g |
| • Water: | one liter |

[0231]

Since the exposure amount in a region corresponding to a high number of steps of the step wedge was small, the photopolymerizable composition in said region was eluted into the developing solution by the foregoing development, and the surface of the polyethylene terephthalate (PET) was exposed. With respect to the photosensitive materials of the respective Examples, the region where the photopolymerizable composition was completely eluted so that the PET surface was exposed was examined, and the number of steps of the step wedge corresponding to the region with the largest exposure amount (number of clear steps) was determined. It is meant that the larger the number of steps as determined, the higher the sensitivity of the photosensitive material was. The results are shown in the following Table 1. Incidentally, the case where the sensitivity was low and the photopolymerizable composition was eluted into the developing solution over all of the exposed regions was expressed by "flown" in the table.

Incidentally, the number (No.) in the spectral sensitizing dye column in the following Table 1 is corresponding to the number (No.) of the illustrative compound represented by the already described general formula (1). The same is also applicable to Table 2.

[0232]

[Table 1]

	Photosensitive material No.	Spectral sensitizing dye	Organic boron compound	Number of clear steps [steps]
Example 1	1	No. 1	Borate (1)	10
Example 2	2	No. 2	Borate (1)	10
Example 3	3	No. 4	Borate (1)	11
Example 4	4	No. 5	Borate (1)	12
Example 5	5	No. 13	Borate (1)	12
Example 6	6	No. 21	Borate (1)	9
Example 7	7	No. 22	Borate (1)	10
Example 8	8	No. 26	Borate (1)	11
Example 9	9	No. 31	Borate (1)	11
Example 10	10	No. 1	Borate (2)	10
Example 11	11	No. 1	Borate (3)	11
Example 12	12	No. 2	Borate (1)	10
Example 13	13	No. 2	Borate (2)	9
Example 14	14	No. 2	Borate (3)	9
Comparative Example 1	15	d-1	Borate (1)	Flown
Comparative Example 2	16	d-2	Borate (1)	Flown
Comparative Example 3	17	d-3	Borate (1)	4

[0233]

From the results of the foregoing Table 1, in the photosensitive materials (1) to (14) of the Examples according to the invention using, as the spectral sensitizing dye, the compound represented by the general formula (1), an image with high sensitivity could be formed. On the other hand, in the photosensitive materials (15) to (17) according to the Comparative Examples, in which the foregoing spectral sensitizing dye as defined in the invention was not used, sufficient sensitivity could not be obtained.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ ~~SKewed/SLANTED IMAGES~~
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.